

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | | |
|--|--|--|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C03C 17/32, G02B 5/28 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/19267 |
| | | | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. April 1999 (22.04.99) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06527 (22) Internationales Anmeldedatum: 14. Oktober 1998 (14.10.98) (30) Prioritätsdaten: 197 45 647.2 15. Oktober 1997 (15.10.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE]; Erich-Heckel-Strasse 1, D-67227 Frankenthal (DE). SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE). MEYER, Frank [DE/DE]; Seckenheimer Strasse 4-6, D-68165 Mannheim (DE). SCHNEIDER, Norbert [DE/DE]; Madenburgstrasse 5f, D-67122 Altrip (DE). ISHIDA, Hiroki [TR/DE]; Weinstrasse 93, D-67434 Neustadt (DE). (74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach und Partner, Sternwartstrasse 4, D-81679 München (DE). | | (81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> | |
| (54) Title: THERMAL INSULATING COATING (54) Bezeichnung: WÄRMEISOLATIONSBESCHICHTUNG (57) Abstract <p>The invention relates to a thermal insulating coating comprising one or more cholesteric IR reflecting layers. In addition, the invention relates to a method for the production and use of the inventive coating.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft eine Wärmeisolationsbeschichtung, die eine oder mehrere cholesterische IR-reflektierende Schichten umfasst sowie Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.</p> | | | |

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Wärmeisulationsbeschichtung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft eine Wärmeisulationsbeschichtung, die eine oder mehrere cholesterische IR-reflektierende Schichten umfasst.

Das Problem der Abschirmung von Wärmestrahlung stellt sich insbesondere bei der Isolation von Wohn-, Büro- oder Industriebauten. Gebäude mit großzügigen Fensterflächen heizen sich insbesondere im Sommer und vor allem in südlichen Regionen schnell soweit auf, dass sie mit erheblichem Energieaufwand durch Klimaanlage gekühlt werden müssen.

15

Gängige Verfahren zur Wärmeisolation, insbesondere zur Abschirmung von Wärmestrahlung im Wellenlängenbereich zwischen 800 nm und 2000 nm basieren auf der Absorption der Strahlung durch entsprechende Farbstoffe oder Pigmente. Die aufgenommene Energie wird jedoch durch Wärmeleitung zum großen Teil an den zu isolierenden Gegenstand oder Raum abgegeben.

Es ist auch bekannt, Materialien einzusetzen, die Wärmestrahlung weitgehend reflektieren.

25

Hierfür werden als breitbandige Absorber oder Reflektoren vielfach spezielle Farbstoffe oder Pigmente aber auch Graphit oder Gold verwendet.

Als Farbstoffe kommen hierbei beispielsweise breitbandig im Infraroten (IR) absorbierende Naphthalocyanine oder auch verlackte Polymethinfarbstoffe zum Einsatz. Die IR-absorbierenden Farbstoffe weisen jedoch als gravierenden Nachteil auch im sichtbaren Wellenlängenbereich eine deutliche Absorption auf, so dass eine erhebliche Verringerung der Transparenz zu beobachten ist. Die absorbierte Strahlungsenergie wird in thermische Energie umgewandelt, die über Wärmeleitung dissipiert.

Graphit, Gold, Silber oder Indium-Zinn-Oxid (ITO), die auch als Absorber bzw. Reflektoren für IR-Strahlung eingesetzt werden, weisen vergleichbare Nachteile auf. Auch hier ist, insbesondere im sichtbaren Bereich des Spektrums, eine sehr geringe Transparenz gegeben. Nur durch sehr präzise und daher aufwendige Herstellung extrem dünner Schichten wird eine hinreichend gleichmäßige hohe Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich gewährleistet. Solche Metallschichten werden in der Regel durch Auf-

2

dampfverfahren wie Chemical Vapor Deposition oder Physical Vapor Deposition aufgetragen, die sehr aufwendig sind.

Es ist ebenfalls bekannt, dass auch cholesterische flüssigkristalline Substanzen im IR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums Licht reflektieren können. Cholesterische (chiral nematische) Flüssigkristalle sind bereits seit langem bekannt. Das erste Beispiel eines solchen Materials wurde von dem österreichischen Botaniker F. Reinitzer gefunden (Monatshefte Chemie, 9 (1888), 421). Die Voraussetzung für das Auftreten cholesterischer Phasen ist die Chiralität. Der chirale Molekülteil kann sowohl im flüssigkristallinen Molekül selbst vorgegeben sein, als auch als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wodurch die chiral nematische Phase induziert wird. Die chiral nematische Phase hat besondere optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Circular dichroismus, der durch Selektivreflexion von circular polarisiertem Licht innerhalb der nematischen Schicht entsteht. Dies hat zur Folge, dass maximal 50 % des mit der Reflexionswellenlänge eingestrahlten Lichtes reflektiert werden. Der Rest geht ohne Wechselwirkung mit dem Medium hindurch. Der Drehsinn des reflektierten Lichtes wird dabei durch den Drehsinn der Helix bestimmt: Eine Rechtshelix reflektiert rechts-circular polarisiertes Licht, eine Linkshelix links-circular polarisiertes Licht. Durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffs kann die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich selektiv reflektierten Lichtes einer chiral nematischen Schicht variiert werden. Hierbei besteht zwischen der reziproken beobachteten Ganghöhe p und der Konzentration der chiralen Verbindung (x_{ch}) eine direkte Beziehung:

30

$$1/p = HTP \cdot x_{ch}$$

HTP steht für Helical Twisting Power und gibt das Verdrillungsvermögen des chiralen Dotierstoffes an.

35

Aus der US-A-4,637,896 sind cholesterische flüssigkristalline Verbindungen auf der Basis von Cholesterin-Derivaten sowie photopolymerisierte cholesterische Beschichtungen, die diese einpolymerisiert enthalten, bekannt. Die beschriebenen cholesterischen Filme weisen mehrheitlich Reflexionsmaxima im sichtbaren Wellenlängenbereich auf. Es werden jedoch auch zwei Beispiele für farblose Filme angegeben, deren Reflexionsmaxima bei 950 bzw. 1260 nm liegen. Der engen Reflexionsbreite wegen sind diese Filme aber nicht als Wärmeisolationsbeschichtung geeignet.

45

3

Aus der US-A-5,629,055 sind feste cholesterische Filme auf Cellulose-Basis bekannt. Die Filme sind aus Kolloid-Suspensionen von Cellulosekristalliten erhältlich, wobei die Kolloid-Suspensionen durch saure Hydrolyse kristalliner Cellulose hergestellt werden.

5 Die festen Filme haben cholesterische Eigenschaften und ihre Reflexionswellenlänge sollen über den gesamten Spektralbereich von Infrarot bis Ultraviolett einstellbar sein. Die beschriebenen Materialien werden insbesondere als optische Authentifizierungsmittel vorgeschlagen, da Druck- oder Fotokopiertechniken den cholesterischen Effekt nicht reproduzieren können.

10

Die US-A-5,352,312 beschreibt ein Verfahren zur Isolierung von Raketenmotoren gegen Hitze und korrosive Stoffe. Das Verfahren umfasst den Einsatz eines ablativen Isoliermaterials, das ein

15 thermoplastisches flüssigkristallines Polymer enthält. Das flüssigkristalline Material ist jedoch nicht cholesterisch und die Isolierwirkung beruht auf dem ablativen Effekt und nicht auf der Reflexion von Wärmestrahlung.

20 Aus der US-A-5,016,985 ist ein Infrarotfilter bekannt, der ein Breitband-Infrarotfilterelement sowie ein cholesterisches flüssigkristallines Filterelement umfasst. Die Bedeutung des cholesterischen Filterelements liegt insbesondere in seiner Fähigkeit, infrarote Wellenlängen in einem präzisen engen Band zu blockie-

25 ren. Der Infrarotfilter ist beispielsweise in Nachtsichtgeräten verwendbar.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, leicht herzustellende Wärmeisolationismittel bereitzustellen, die im sichtbaren

30 Bereich des elektromagnetischen Spektrums nahezu vollständig transparent sind und die nur eine sehr geringe Absorption im nahen infraroten sowie im sichtbaren Wellenlängenbereich des elektromagnetischen Spektrums aufweisen.

35 Überraschenderweise wurde gefunden, dass Beschichtungen, die mindestens eine cholesterische IR-reflektierende Schicht umfassen, diesen Anforderungen genügen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine Wärmeisolationismittelbeschichtung, umfassend eine oder mehrere cholesterische

40 Schichten, die im infraroten Wellenlängenbereich, vorzugsweise oberhalb 750 nm, insbesondere im Wellenlängenbereich von 751 nm bis etwa 2000 nm mindestens 40%, insbesondere mindestens 45% der auftreffenden Strahlung reflektiert.

4

Die erfindungsgemäße Wärmeisulationsbeschichtung weist eine Reihe überraschender Vorteile auf:

- 5 a) auftreffende Strahlung wird im sichtbaren Wellenlängenbereich fast vollständig transmittiert, so dass die Beschichtung durchsichtig erscheint.
 - 10 b) auftreffendes Licht im infraroten Bereich des elektromagnetischen Spektrums wird weitestgehend reflektiert und nicht absorbiert, so dass das zu isolierende Objekt nicht durch Wärmeleitung aufgeheizt wird.
 - 15 c) auftreffende Wärmestrahlung wird breitbandig reflektiert, was eine effiziente Isolierung von Gegenständen ermöglicht.
 - 20 d) Dicke und Gleichmäßigkeit der Beschichtung können ohne signifikanten Einfluss auf ihre Isolationseigenschaften in einem weiten Bereich variieren, so dass ihre Herstellung erheblich weniger aufwendig ist, als die beispielsweise von metallhaltigen Reflexionsbeschichtungen.
 - e) Der Einsatz ökologisch und toxikologisch nicht unbedenklicher Metalle wird vermieden.
 - 25 f) Die Ausgangsverbindungen für die Herstellung der Beschichtung sind wirtschaftlich gut zugänglich; ihr Einsatz ist somit in der Regel preisgünstiger als der von beispielsweise Gold oder Silber in Reflexionsbeschichtungen.
- 30 Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Wärmeisulationsbeschichtung im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes, also etwa im Bereich von 390 nm bis 750 nm eine Transmission von mindestens 80 %, insbesondere mindestens 90 % der auftreffenden Strahlung auf.
- 35 Besonders bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Wärmeisulationsbeschichtung, die mehrere, vorzugsweise etwa 2 bis 20, insbesondere etwa 2 bis 10 cholesterische IR-reflektierende Schichten umfasst. Besonders bevorzugt weisen die Schichten unterschiedliche Reflexionsmaxima im Wellenlängenbereich > 750 nm auf. Ganz besonders
- 40 bevorzugt umfasst die erfindungsgemäße Wärmeisulationsbeschichtung mehrere cholesterische Schichten, vorzugsweise eine durch 2 teilbare Anzahl cholesterischer Schichten, wie z. B. 2, 4, 6, 8 oder 10, wobei die Ganghöhe der helicalen Überstrukturen von jeweils 2, vorzugsweise benachbarten, Schichten gleich, ihre Händigkeit jedoch unterschiedlich ist. Gleichfalls ganz besonders
- 45 bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Wärmeisulationsbeschichtung, die zwischen Schichten mit helicaler Überstruktur gleicher Gang-

5

höhe und gleicher Händigkeit ein Medium aufweist, das die Drehrichtung des transmittierten circular polarisierten Lichtes umkehrt, insbesondere eine sogenannte $\lambda/2$ -Folie oder -Platte.

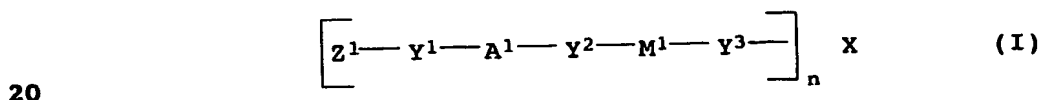
- 5 Der Einsatz von Schichten unterschiedlicher Händigkeit oder eines die Drehrichtung des transmittierten circular-polarisierten Lichtes umkehrenden Mediums zwischen Schichten gleicher Händigkeit kann die Reflexion der erfindungsgemäßen Wärmeisulationsbeschichtung erheblich erhöhen. Vorzugsweise werden so im Wellenlängenbereich
- 10 reich oberhalb 750 nm, insbesondere im Wellenlängenbereich von 751 nm bis etwa 2000 nm, Reflexionsgrade von mindestens 75 %, insbesondere von mindestens 85 %, bezogen auf die auftreffende Strahlung, erreicht.
- 15 Die erfindungsgemäße Wärmeisulationsbeschichtung ist hinsichtlich ihrer Zusammensetzung nur dadurch eingeschränkt, dass sie Verbindungen enthalten muss, die ihr allein oder durch ihr Zusammenwirken cholesterische IR-reflektierende Eigenschaften verleihen. Grundsätzlich lassen sich nahezu alle bekannten cholesterischen
- 20 Monomere bzw. Monomergemische oder Polymere bzw. Polymergemische durch Variation der chiralen Komponente in der Ganghöhe ihrer helikalen Überstruktur so einstellen, dass ihr Reflexionsmaximum im IR liegt.
- 25 Eine bevorzugte erfindungsgemäße Wärmeisulationsbeschichtung kann beispielsweise cholesterische Verbindungen oder Gemische von Verbindungen, die ausgewählt sind unter
- 30 a) mindestens einem cholesterischen polymerisierbaren Monomer;
- b) mindestens einem achiralen, nematischen, polymerisierbaren Monomer und einer chiralen Verbindung;
- 35 c) mindestens einem cholesterischen vernetzbaren Polymer;
- d) mindestens einem cholesterischen Polymer in einem polymerisierbaren Verdünnungsmittel oder einem Gemisch polymerisierbarer Verdünnungsmittel;
- 40 e) mindestens einem cholesterischen Polymer, dessen cholesterische Phase durch schnelles Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur eingefroren werden kann; oder
- 45 f) mindestens einem achiralen, flüssigkristallinen vernetzbaren Polymer und einer chiralen Verbindung;

in gehärtetem Zustand enthalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter Vernetzung die kovalente Verknüpfung polymerer Verbindungen und unter Polymeri-
 5 sation die kovalente Verknüpfung monomerer Verbindungen zu Polymeren verstanden. Unter Härtung wird Vernetzung, Polymerisation oder das Einfrieren der cholesterischen Phase verstanden.

Durch Härtung wird die gleichmäßige Orientierung der cholesteri-
 10 schen Moleküle in der Cholesterschicht fixiert.

Bevorzugte Monomere der Gruppe a) sind in der DE-A-196 02 848 sowie in der DE-A-4 342 280 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Insbesondere umfassen die Monomere a)
 15 mindestens ein chirales, flüssigkristallines, polymerisierbares Monomer der Formel I



in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

25 Z^1 eine polymerisierbare Gruppe oder ein Rest, der eine polymerisierbare Gruppe trägt,

Y^1, Y^2, Y^3 unabhängig voneinander chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,

30 $—CO—O—, —O—CO—, —O—CO—O—,$
 $—CO—S—, —S—CO—$

35 $—CO—N(R)—, —N(R)—CO—, CH_2O$ oder $OCH_2,$

A^1 ein Spacer,

M^1 eine mesogene Gruppe,

40 X ein n-wertiger chiraler Rest,

R Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl,

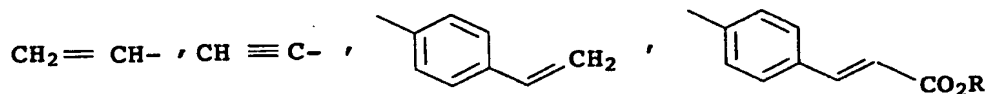
45 n 1 bis 6

7

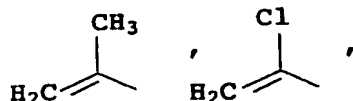
wobei die Reste Z^1 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , A^1 und M^1 , gleich oder verschieden sein können, wenn n größer als 1 ist.

Bevorzugte Reste Z^1 sind:

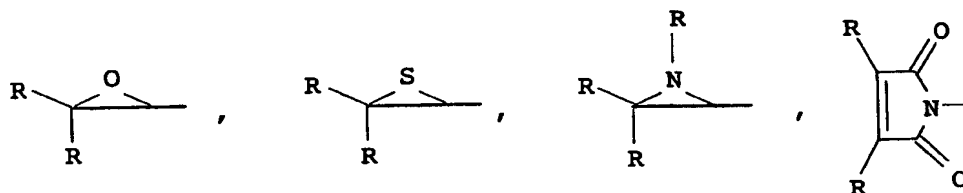
5



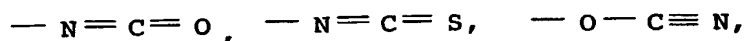
10



15



20



25

wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n -Propyl, iso-Propyl, n -Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl, bedeuten. Von den reaktiven polymerisierbaren Gruppen können die Cyanate spontan zu Cyanuraten trimerisieren und sind daher bevorzugt. Die anderen genannten Gruppen benötigen zur Polymerisation weitere Verbindungen mit komplementären reaktiven Gruppen. So können beispielsweise Isocyanate mit Alkoholen zu Urethanen und mit Aminen zu Harnstoffderivaten polymerisieren. Analoges gilt für Thiirane und Aziridine. Carboxylgruppen können zu Polyestern und Polyamiden kondensiert werden. Die Maleinimidogruppe eignet sich besonders zur radikalischen Copolymerisation mit olefinischen Verbindungen wie Styrol. Die komplementären reaktiven Gruppen können dabei entweder in einer zweiten erfindungsgemäßen Verbindung vorhanden sein, die mit der ersteren gemischt wird, oder sie können durch Hilfsverbindungen, die 2 oder mehr dieser komplementären Gruppen enthalten, in das polymere Netzwerk eingebaut werden.

45 Besonders bevorzugte Gruppierungen Z^1 - Y^1 sind Acrylat und Methacrylat.

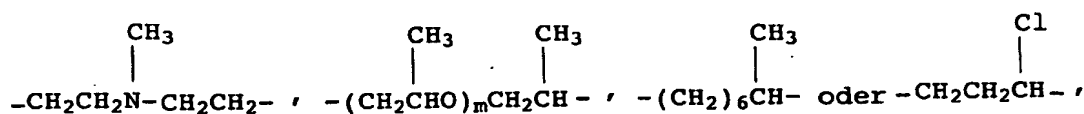
8

Y^1 - Y^3 können die oben genannten Bedeutungen haben, wobei unter einer chemischen Bindung eine kovalente Einfachbindung verstanden werden soll.

- 5 Als Spacer A^1 kommen alle für diesen Zweck bekannten Gruppen in Betracht. Die Spacer enthalten in der Regel 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome und bestehen aus linearen aliphatischen Gruppen. Sie können in der Kette z.B. durch O, S, NH oder NCH_3 unterbrochen sein, wobei diese Gruppen nicht benachbart sein dürfen. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl in Betracht.

Repräsentative Spacer sind beispielsweise:

- 15 $-(CH_2)_p-$, $-(CH_2CH_2O)_mCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2SCH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2NHCH_2CH_2-$,



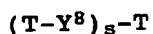
20

wobei

m für 1 bis 3 und

p für 1 bis 12 steht.

- 25 Die mesogene Gruppe M^1 hat vorzugsweise die Struktur



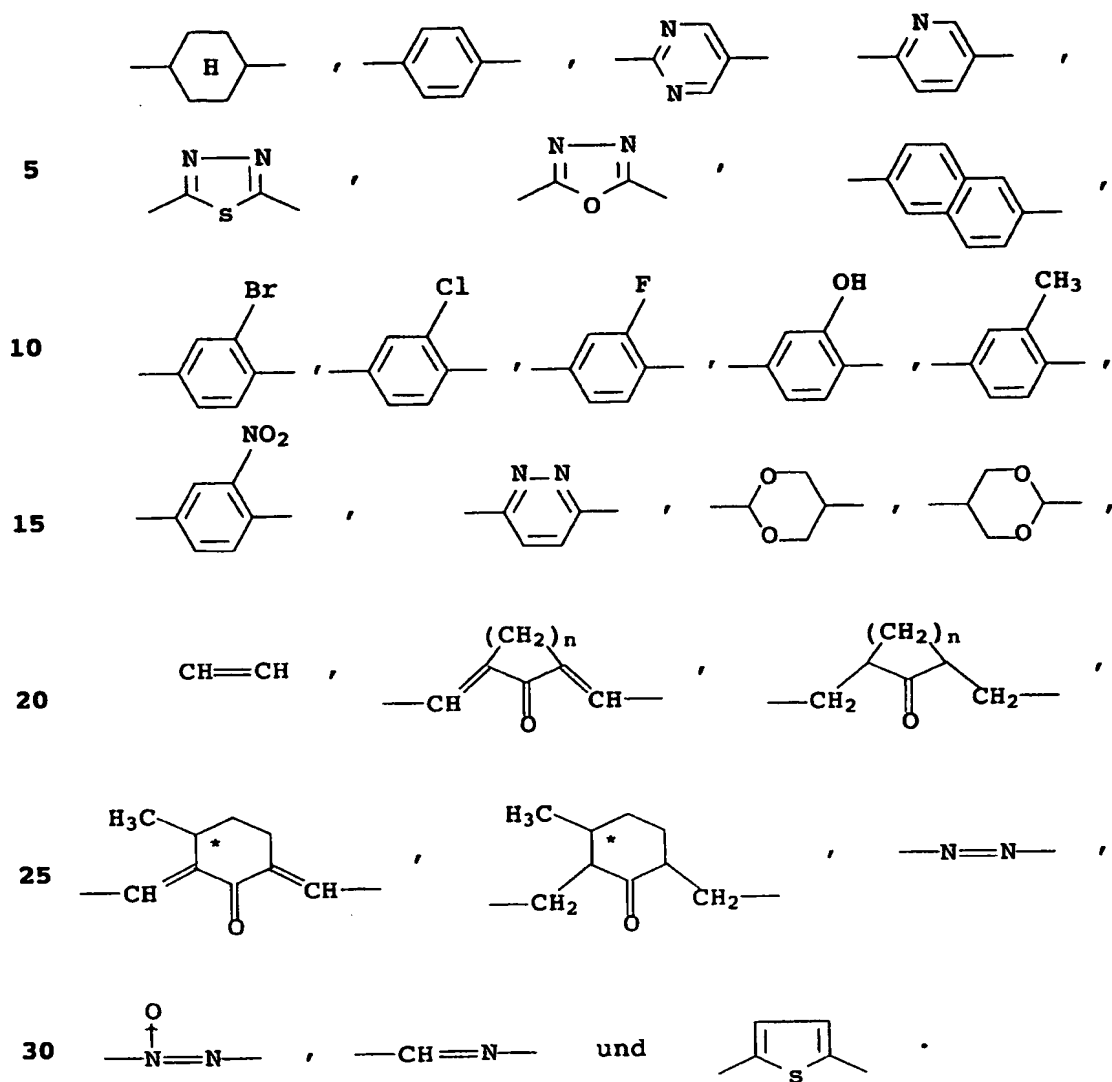
- wobei Y^8 ein Brückenglied gemäß einer der Definitionen von Y^1 , s
30 eine Zahl von 1 bis 3 und T gleiche oder verschiedene zweiwertige isocycloaliphatische, heterocycloaliphatische, isoaromatische oder heteroaromatische Reste bedeuten. Wenn s für eine Zahl >1 steht, können die Brückenglieder Y^8 gleich oder verschieden sein.

- 35 Die Reste T können auch durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme sein. Bevorzugte Reste T sind:

40

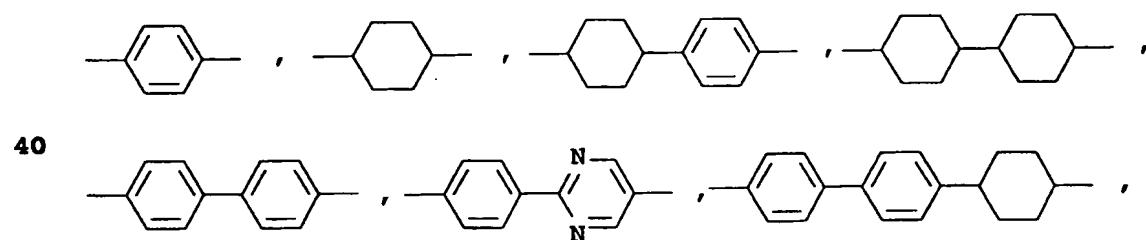
45

9



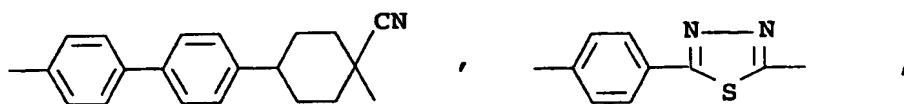
Besonders bevorzugt sind die folgenden mesogenen Gruppen M¹:

35

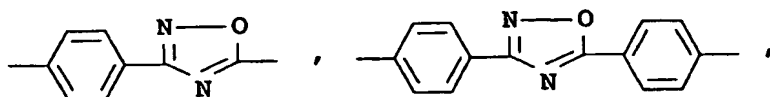


45

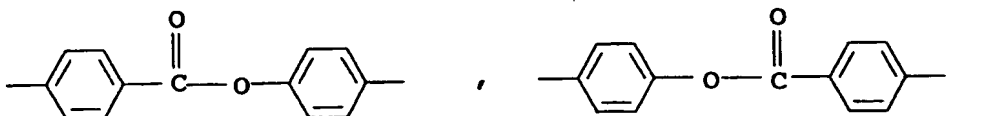
10



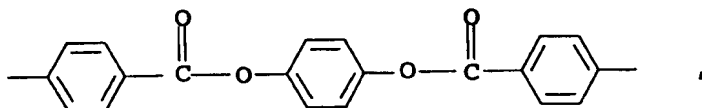
5



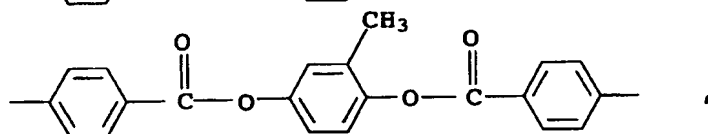
10



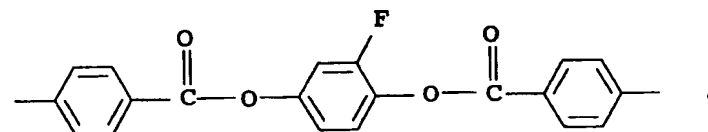
15



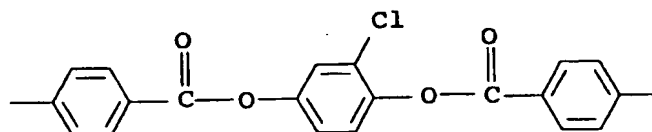
20



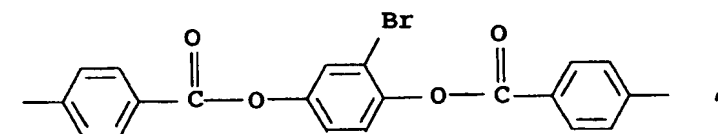
25



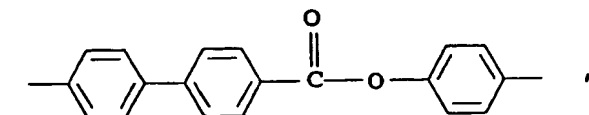
30



35

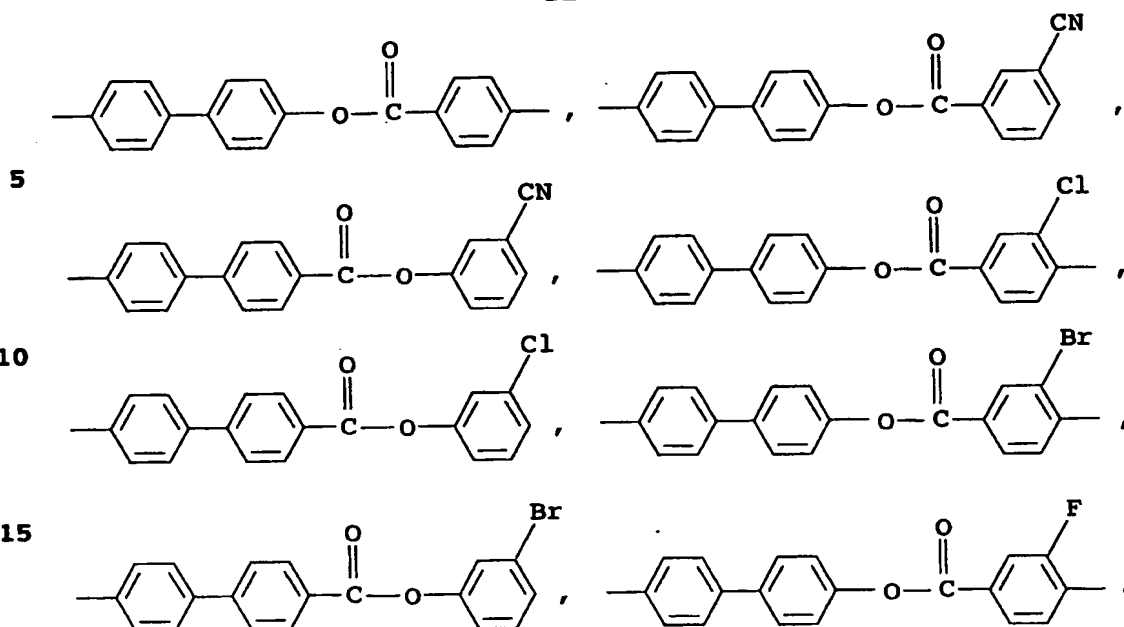


40



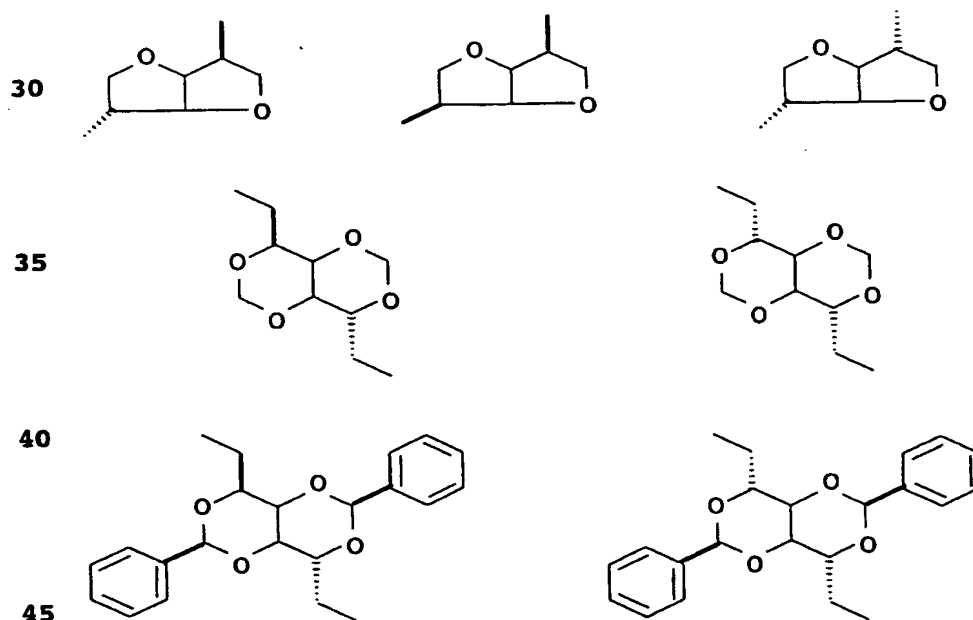
45

11

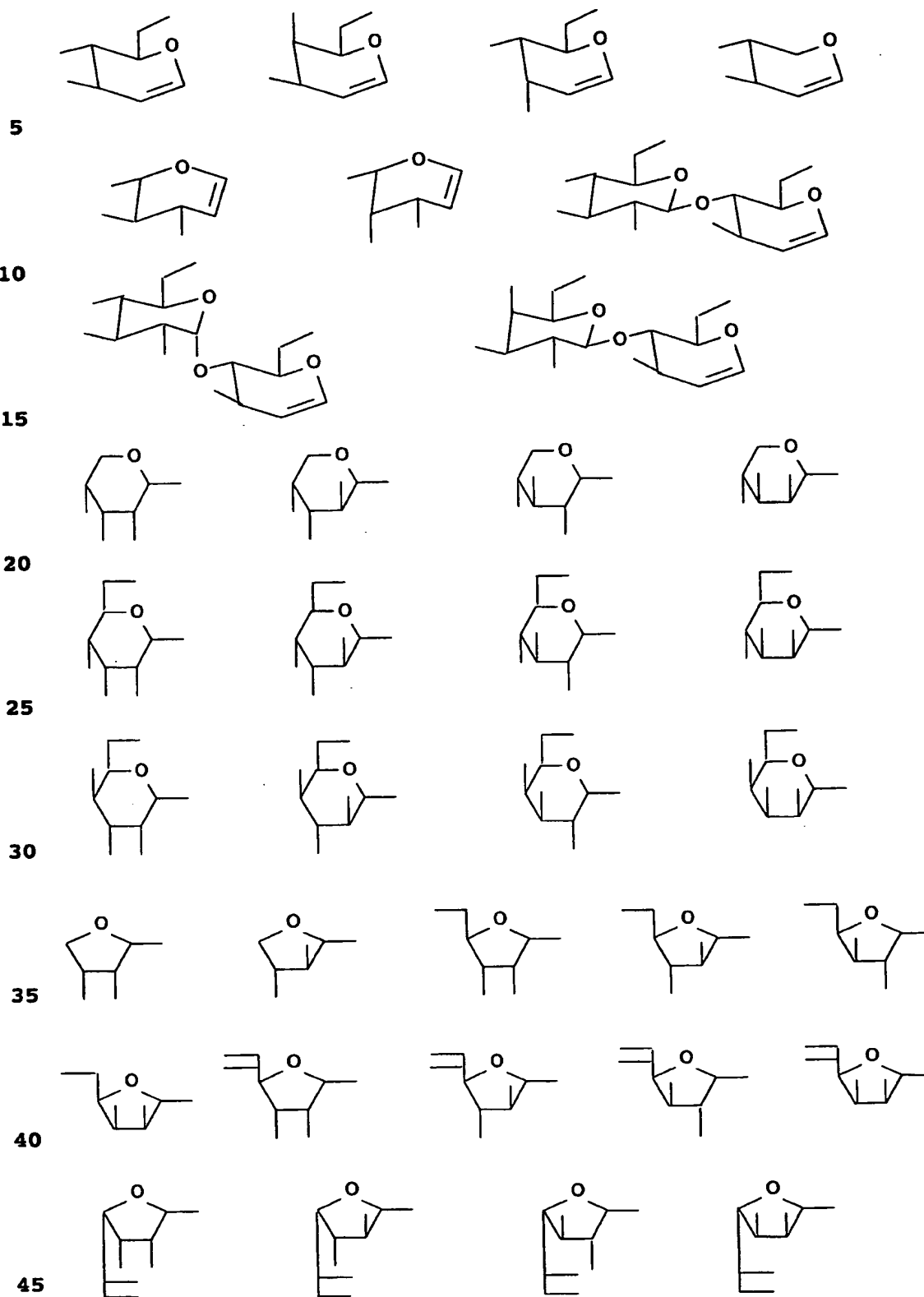


Von den chiralen Resten X der Verbindungen der Formel I sind u.a.
 20 aufgrund der Verfügbarkeit insbesondere solche bevorzugt, die sich von Zuckern, Binaphthyl- oder Biphenylderivaten sowie optisch aktiven Glykolen, Dialkoholen oder Aminosäuren ableiten. Bei den Zuckern sind insbesondere Pentosen und Hexosen und davon abgeleitete Derivate zu nennen.

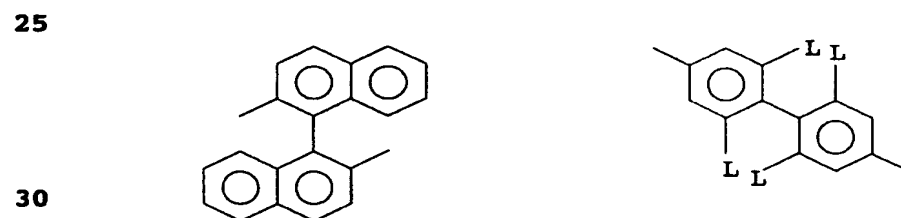
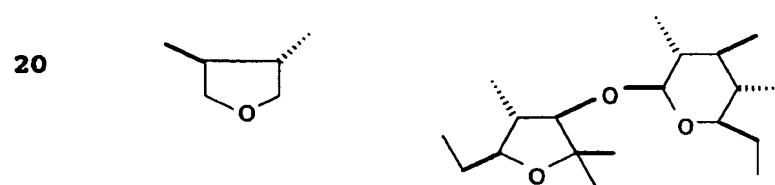
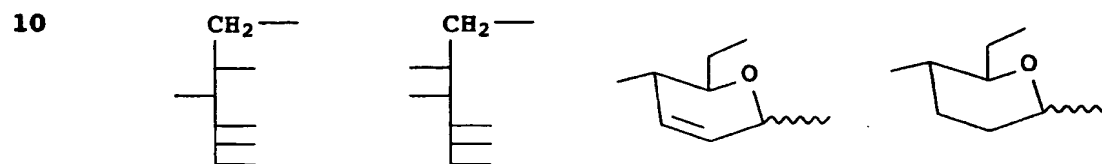
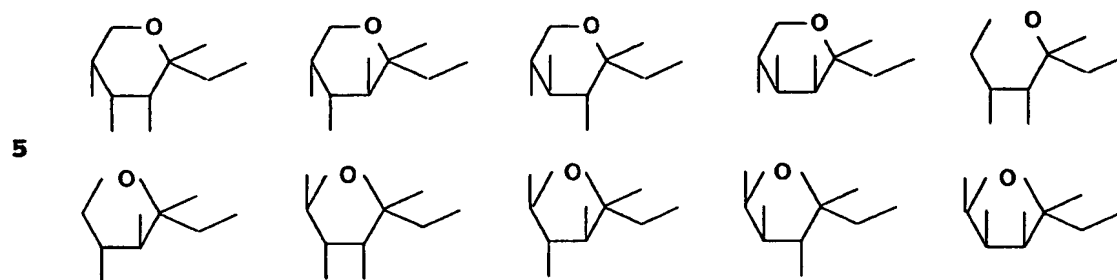
25 Beispiele für Reste X sind die folgenden Strukturen, wobei die endständigen Striche jeweils die freien Valenzen bedeuten.



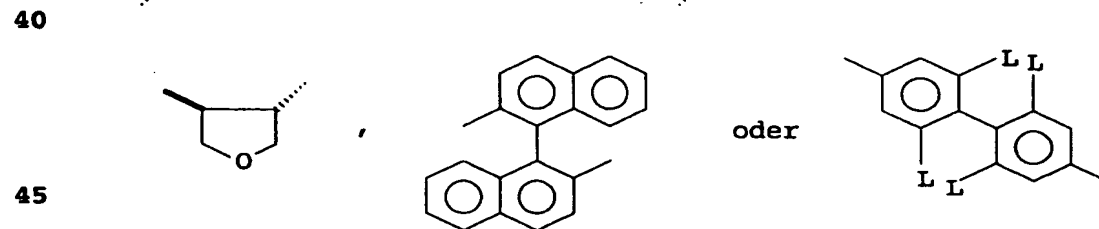
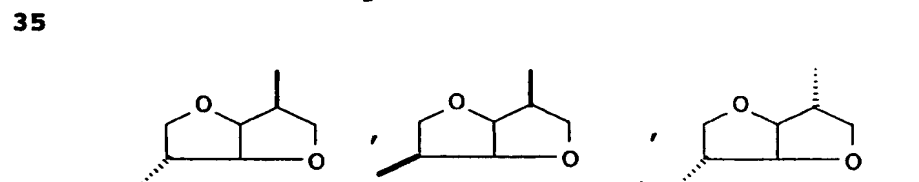
12



13

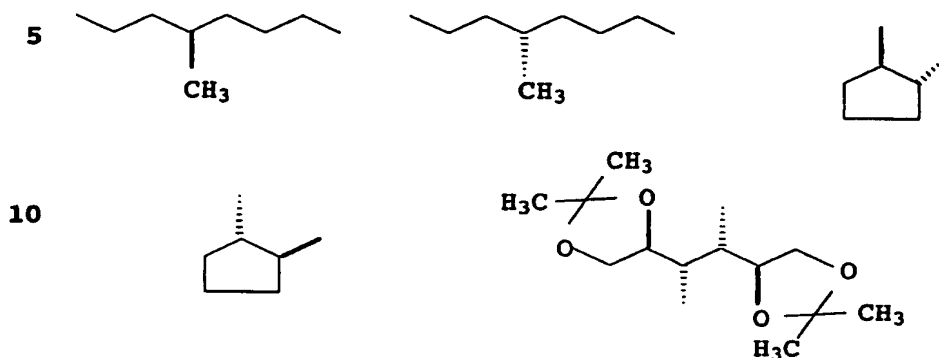


Besonders bevorzugt sind



14

Weiterhin sind auch chirale Gruppen geeignet, die folgende Strukturen aufweisen:

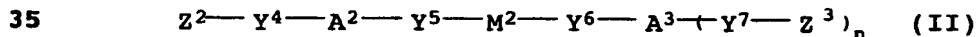


15 Weitere Beispiele sind in der deutschen Anmeldung P 43 42 280.2 aufgeführt.

n ist bevorzugt 2.

20 Bevorzugte Monomere der Gruppe a) sind ferner chirale polymerisierbare Cholesterinderivate, wie sie in der DE-A-35 35 547 und der US-A-4,637,896 beschrieben werden, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

25 Bevorzugte Monomere der Gruppe b) sind beispielsweise in der Dissertation von H. Jonsson, Department of Polymer Technology, Royal Institute of Technology, S-10044 Stockholm, Schweden, vom 25. 01. 1991, in der DE-A-4 408 171, der DE-A-4 408 170 sowie der DE-A-4 405 316 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Vorzugsweise enthält das cholesterische Gemisch mindestens ein achirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomer der Formel II



in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

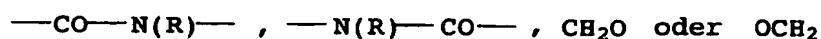
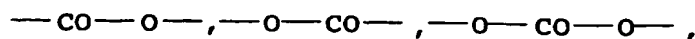
40 Z^2, Z^3 gleiche oder verschiedene polymerisierbare Gruppen oder Reste, die eine polymerisierbare Gruppe enthalten

45 n 0 oder 1

15

Y^4, Y^5, Y^6, Y^7 unabhängig voneinander chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,

5



10

A^2, A^3 gleiche oder verschiedene Spacer und

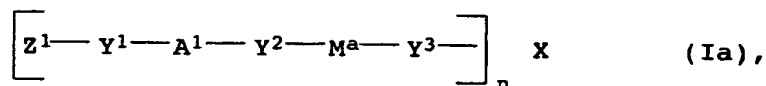
M^2 eine mesogene Gruppe.

15 Dabei gelten für die polymerisierbaren Gruppen, die Brückenglieder Y^4 bis Y^7 , die Spacer und die mesogene Gruppe die gleichen Bevorzugungen wie für die entsprechenden Variablen der Formel I.

Außerdem enthält das Gemisch der Gruppe b) eine chirale Verbindung. Die chirale Verbindung bewirkt die Verdrillung der achiralen flüssigkristallinen Phase zu einer cholesterischen Phase. Dabei hängt das Ausmaß der Verdrillung von der Verdrillungsfähigkeit des chiralen Dotierstoffs und von seiner Konzentration ab. Damit hängt also die Ganghöhe der Helix und wiederum auch die Reflexionswellenlänge von der Konzentration des chiralen Dotierstoffs ab. Es kann daher für den Dotierstoff kein allgemeingültiger Konzentrationsbereich angegeben werden. Der Dotierstoff wird in der Menge zugegeben, bei der die gewünschte Reflexion entsteht.

30

Bevorzugte chirale Verbindungen sind solche der Formel Ia



35

in der $Z^1, Y^1, Y^2, Y^3, A^1, X$ und n die obengenannten Bedeutung haben und M^a ein zweiwertiger Rest ist, der mindestens ein hetero- oder isocyclisches Ringsystem enthält.

40 Der Molekülteil M^a ähnelt dabei den beschriebenen mesogenen Gruppen, da auf diese Weise eine besonders gute Kompatibilität mit der flüssigkristallinen Verbindung erreicht wird. M^a muß jedoch nicht mesogen sein, da die Verbindung Ia lediglich durch ihre chirale Struktur eine entsprechende Verdrillung der flüssig-

45 kristallinen Phase bewirken soll. Bevorzugte Ringsysteme, die in M^a enthalten sind, sind die oben erwähnten Strukturen T, bevorzugte Strukturen M^a solche der oben genannten Formel $(T-Y^8)_s-T$.

16

Weitere Monomere und chirale Verbindungen der Gruppe b) sind in der WO 97/00600 und der ihr zugrundeliegenden DE-A-195 324 08 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

5 Bevorzugte Polymere der Gruppe c) sind cholesterische Cellulose-derivate, wie sie in der DE-A-197 136 38 beschrieben werden, insbesondere cholesterische Mischester von

- (VI) Hydroxyalkylethern der Cellulose mit
- 10 (VII) gesättigten, aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren und
- (VIII) ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren.

Besonders bevorzugt sind Mischester, bei denen die über Ether-
15 funktionen gebundenen Hydroxyalkylreste der Komponente VI geradkettige oder verzweigte C₂-C₁₀-Hydroxyalkylreste, insbesondere Hydroxypropyl- und/oder Hydroxyethylreste umfassen. Die Komponente VI der einsetzbaren Mischester weist vorzugsweise ein Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 1 Million auf. Bevorzugtermaßen
20 sind die Anhydroglukose-Einheiten der Cellulose mit einem durchschnittlichen molaren Substitutionsgrad von 2 bis 4 mit Hydroxyalkylresten verethert. Die Hydroxyalkylgruppen in der Cellulose können gleich oder verschieden sein. Bis zu 50 % davon können auch durch Alkylgruppen (insbesondere C₁-C₁₀-Alkylgruppen) ersetzt
25 werden. Ein Beispiel hierfür ist die Hydroxypropylmethylcellulose.

Als Komponente VII der einsetzbaren Mischester sind geradkettige aliphatische C₁-C₁₀-Carbonsäuren, insbesondere C₂-C₆-Carbonsäuren,
30 verzweigte aliphatische C₄-C₁₀-Carbonsäuren, insbesondere C₄-C₆-Carbonsäuren oder geradkettige oder verzweigte Halogencarbonsäuren brauchbar. Die Komponente VII kann auch Benzoesäure oder aromatisch substituierte aliphatische Carbonsäuren, insbesondere Phenyllessigsäure sein. Besonders bevorzugt ist die Komponente VII ausgewählt unter Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, Isobuttersäure oder n-Valeriansäure, insbesondere unter
35 Propionsäure, 3-Cl-Propionsäure, n-Buttersäure oder Isobuttersäure.

40 Vorzugsweise ist die Komponente VIII ausgewählt unter ungesättigten C₃-C₁₂-Mono- oder Dicarbonsäuren oder Halbestern einer derartigen Dicarbonsäure, insbesondere α,β -ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Mono- oder Dicarbonsäuren oder Halbestern der Dicarbonsäuren.

17

Die Komponente VIII der einsetzbaren Mischester ist besonders bevorzugt ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Undecensäure, insbesondere unter Acrylsäure oder Methacrylsäure.

5

Vorzugsweise ist die Komponente VI mit einem durchschnittlichen molaren Substitutionsgrad von 1,5 bis 3, insbesondere von 1,6 bis 2,7, besonders bevorzugt von 2,3 bis 2,6 mit der Komponente VII und VIII verestert. Vorzugsweise sind etwa 1 bis 30 %, insbesondere 1 bis 20 % oder 1 bis 10 %, besonders bevorzugt etwa 5 bis 7 % der OH-Gruppen der Komponente VI mit der Komponente VIII verestert.

Das Mengenverhältnis der Komponente VII zu Komponente VIII bestimmt die Reflexionswellenlänge des Polymers.

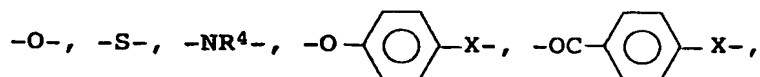
15

Gut geeignete Polymere der Gruppe c) sind außerdem die in der DE-A-197 17 371 beschriebenen, propargylterminierten, cholesterischen Polyester oder Polycarbonate.

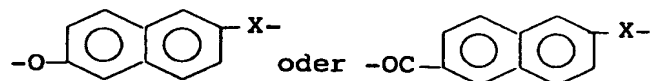
20

Bevorzugt unter diesen Verbindungen sind Polyester oder Polycarbonate mit wenigstens einer Propargylendgruppe der Formel $R^3C\equiv C-CH_2-$, worin R^3 für H, C_1-C_4 -Alkyl, Aryl oder $Ar-C_1-C_4$ -alkyl (z. B. Benzyl oder Phenethyl) steht, die direkt oder über ein Bindeglied an die Polyester oder Polycarbonate gebunden ist. Das Bindeglied ist vorzugsweise ausgewählt unter

25



30

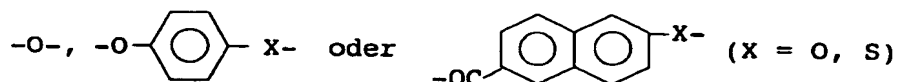


(die Propargylgruppe ist an X gebunden),

worin R^4 für H, C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl steht, X für O, S oder NR^2 steht, und R^2 für H, C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl steht.

Vorzugsweise ist in den Polyestern die Propargylendgruppe über

40



gebunden.

45

Die Polyester enthalten vorzugsweise

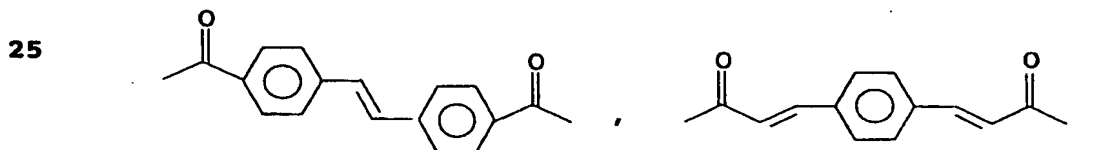
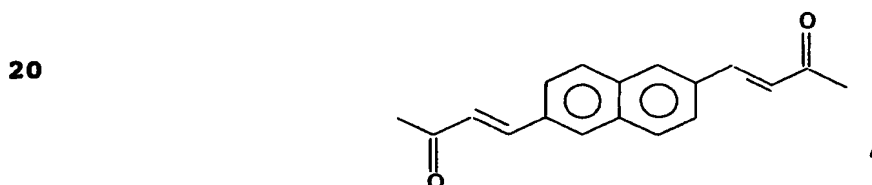
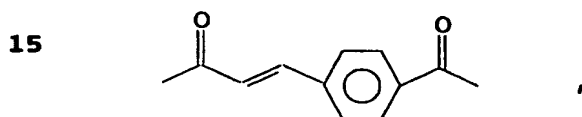
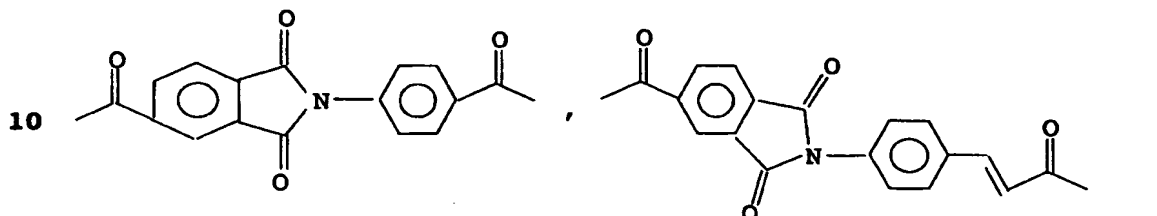
18

(IX) mindestens eine aromatische oder araliphatische Dicarbonsäureeinheit und/oder mindestens eine aromatische oder araliphatische Hydroxycarbonsäureeinheit und

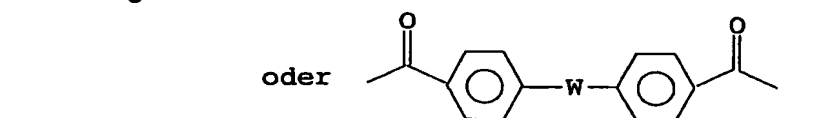
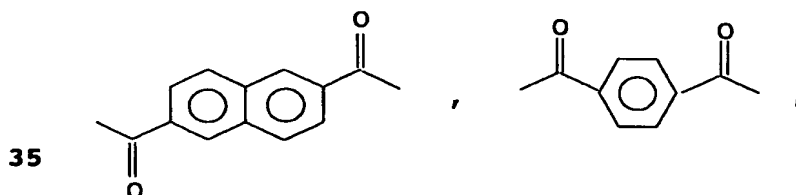
(X) mindestens eine Dioleinheit.

5

Bevorzugte Dicarbonsäureeinheiten sind solche der Formel



30 insbesondere solche der Formel



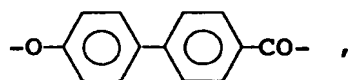
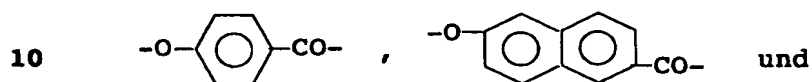
40

wobei jede der Phenylgruppen bzw. die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Phenyl, 45 wobei in den obigen Formeln

19

- W für NR, S, O, $(CH_2)_pO(CH_2)_q$, $(CH_2)_m$ oder eine Einfachbindung steht,
 R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet,
 m eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet, und
 5 p und q unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 0 bis 10 stehen.

Bevorzugte Hydroxycarbonsäureeinheiten sind solche der Formel

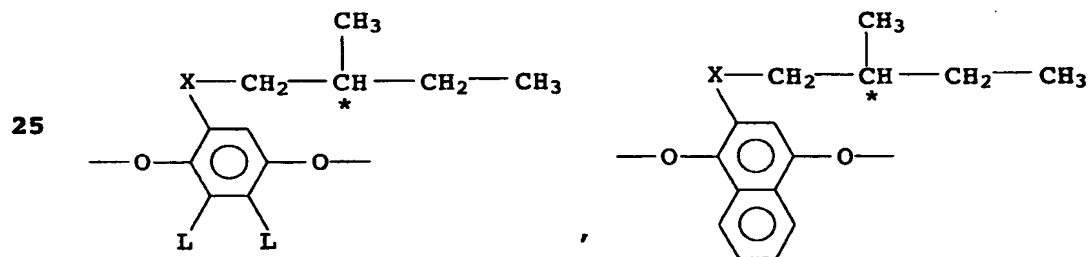


15

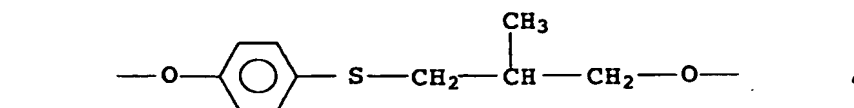
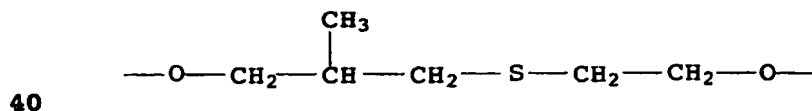
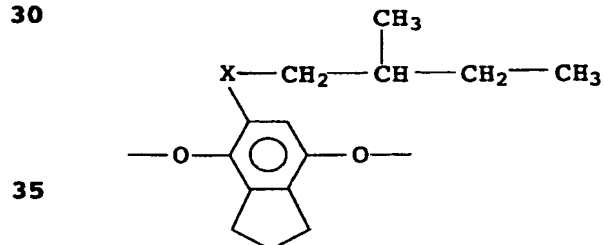
wobei jede Phenylgruppe oder die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Phenyl.

20

Bevorzugte Dioleinheiten sind solche der Formel



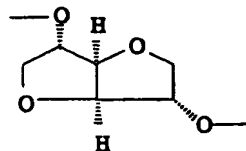
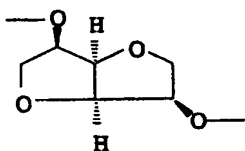
30



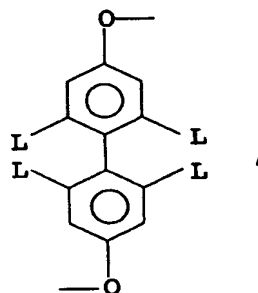
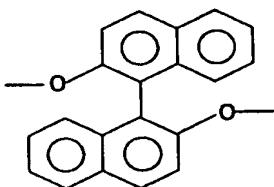
45

20

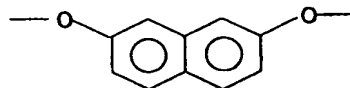
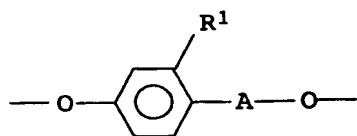
5



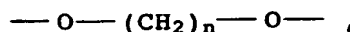
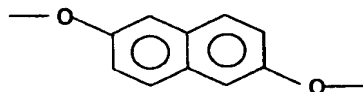
10



15



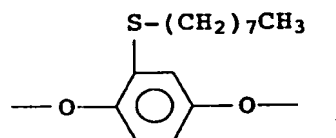
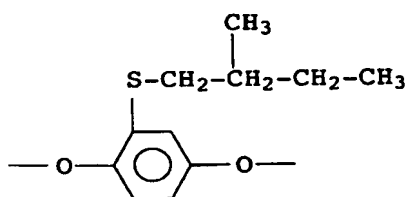
20



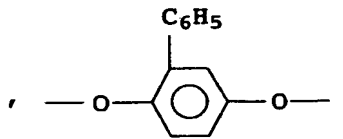
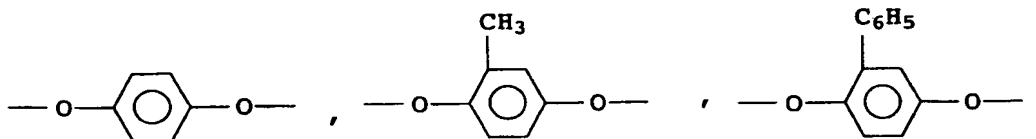
25

insbesondere solche der Formel

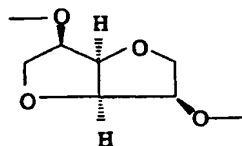
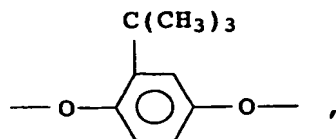
30



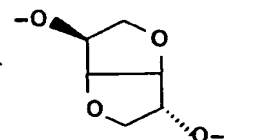
35



40



oder



45

wobei in den obigen Formeln

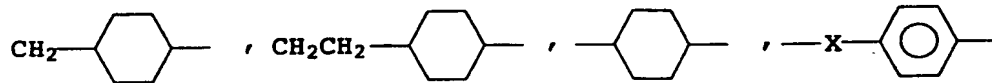
21

L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR steht,

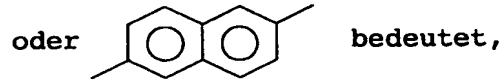
X für S, O, N, CH₂ oder eine Einfachbindung steht,

A eine Einfachbindung, (CH₂)_n, O(CH₂)_n, S(CH₂)_n, NR(CH₂)_n,

5



10



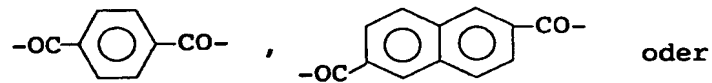
R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet,

15 R¹ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und

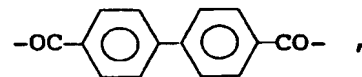
n eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

Bevorzugt sind Polyester, die mindestens eine Dicarbonsäureeinheit der Formel

20

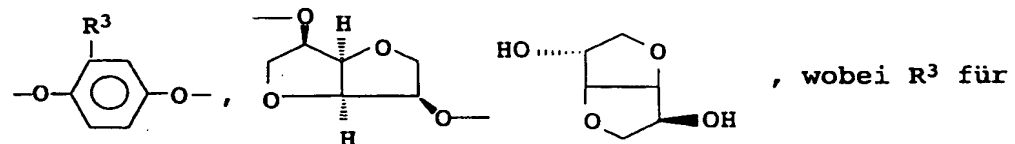


25



und mindestens eine Dioleinheit der Formel

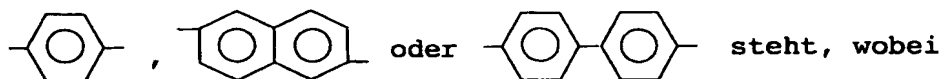
30



35 H, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, insbesondere CH₃ oder C(CH₃)₃, oder Phenyl steht, enthalten.

Weitere bevorzugte Verbindungen sind Diester der Formel P-Y-B-CO-O-A-O-CO-B-Y-P, worin P für eine Propargylendgruppe der oben definierten Formel steht, Y für O, S oder NR² (R² = C₁-C₄-Alkyl) steht, B für

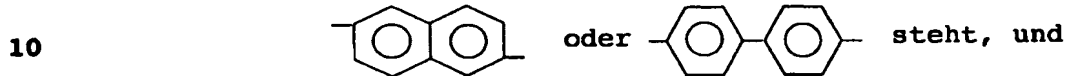
45



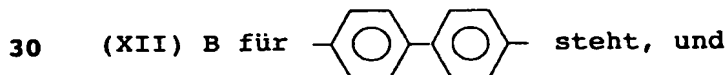
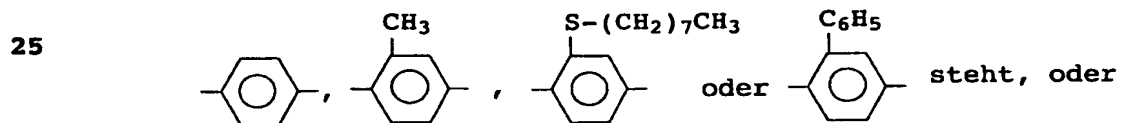
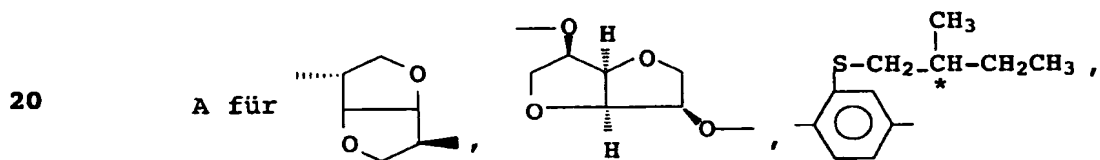
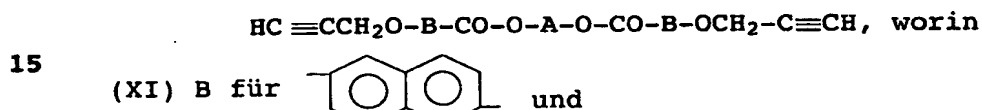
22

jede Phenylgruppe oder die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Phenyl, und A (zusammen mit den benachbarten Sauerstoffatomen) für eine der oben 5 genannten Dioleinheiten steht.

Besonders bevorzugte Diester sind solche der oben genannten Formel, in der B für

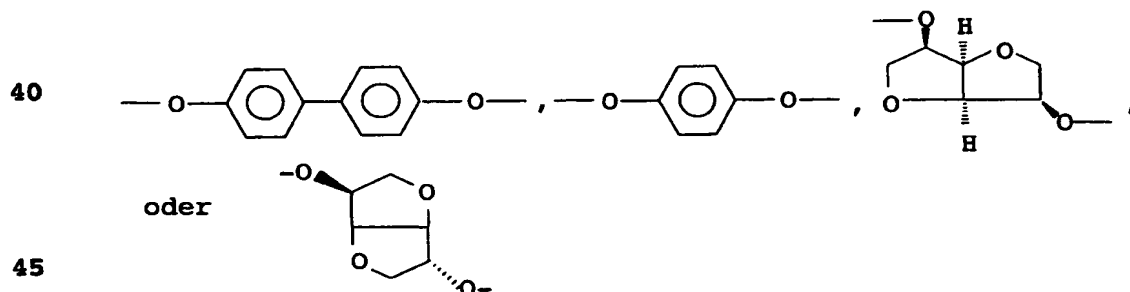


insbesondere Diester der Formel



A die unter XI genannten Bedeutungen besitzt.

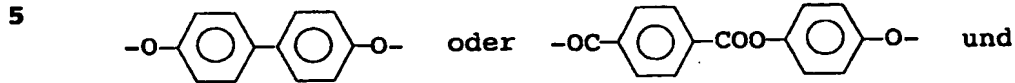
35 Weitere bevorzugte Verbindungen sind Polycarbonate, die mindestens eine Dioleinheit der oben genannten Formeln, insbesondere der Formeln



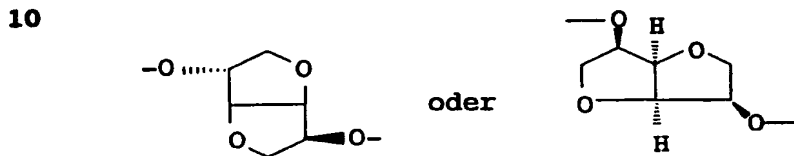
23

eingebaut enthalten.

Bevorzugte Polycarbonate sind dabei solche, die als Dioleinheiten mindestens eine mesogene Einheit der Formel

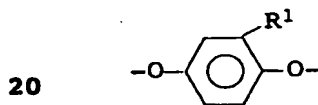


mindestens eine chirale Einheit der Formel



15

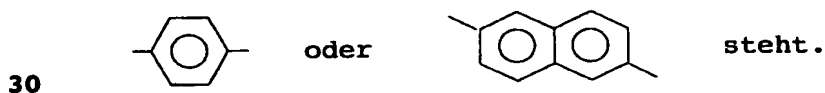
und gegebenenfalls eine nicht-chirale Einheit der Formel



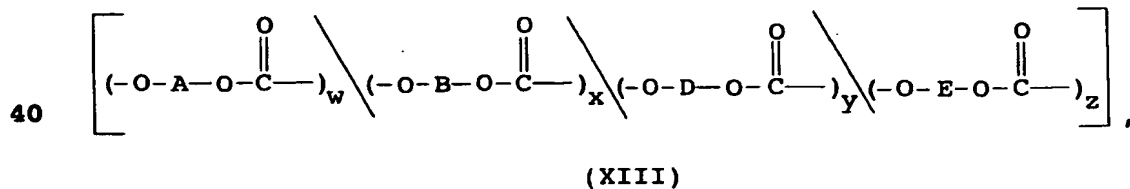
enthalten, wobei R¹ die oben angegebenen Bedeutungen besitzt und insbesondere für H oder CH₃ steht.

25

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche mit Propargylylgruppen der Formel HC≡CCH₂O-R⁵-CO, worin R⁵ für



Als Polymere der Gruppe c) sind außerdem cholesterische Polycarbonate, die auch an nicht-terminaler Position photoreaktive Gruppen enthalten, geeignet. Solche Polycarbonate werden in der
35 DE-A-196 31 658 beschrieben. Sie entsprechen vorzugsweise der Formel XIII



45

24

wobei das Molverhältnis w/x/y/z etwa 1 bis 20/etwa 1 bis 5/etwa 0 bis 10/etwa 0 bis 10 beträgt. Besonders bevorzugt ist ein Molverhältnis w/x/y/z von etwa 1 bis 5/etwa 1 bis 2/etwa 0 bis 5/etwa 0 bis 5.

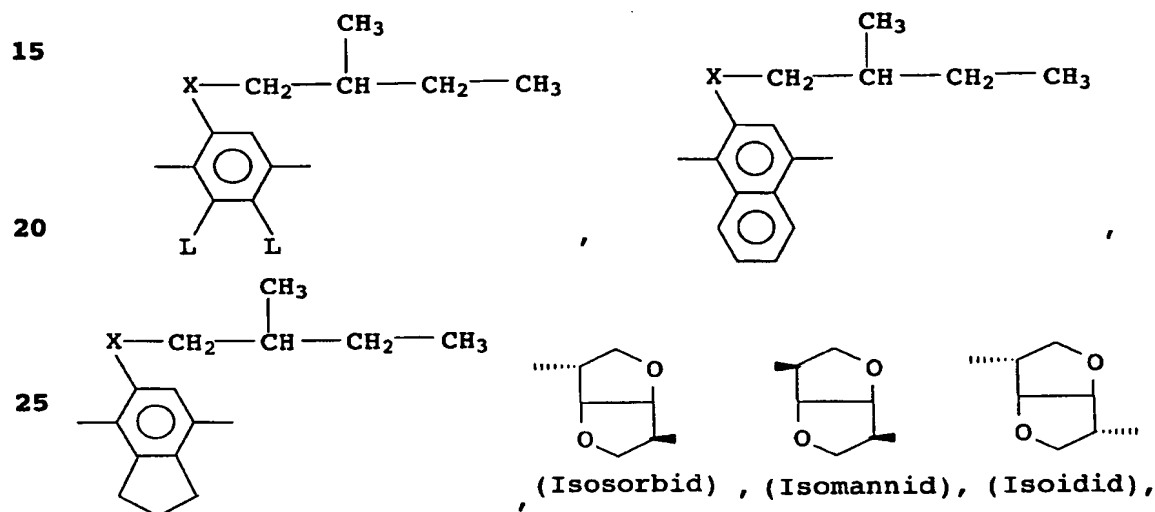
5

In der Formel XIII steht

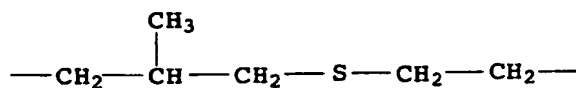
A für eine mesogene Gruppe der Formel



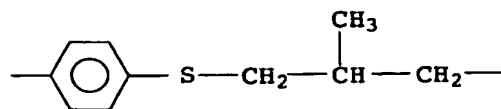
B für eine chirale Gruppe der Formel



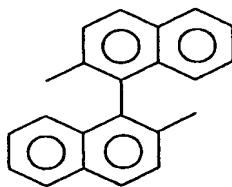
30



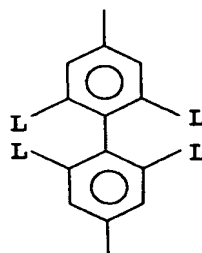
35



40



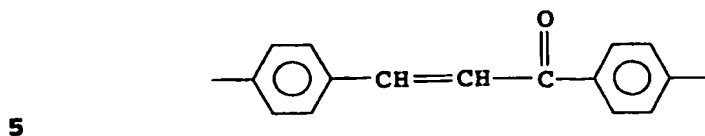
oder



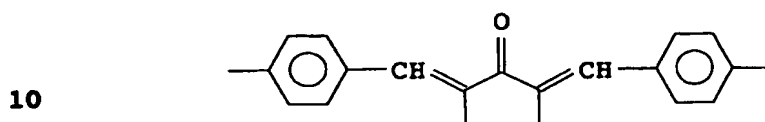
45

25

D für eine photoreaktive Gruppe der Formel



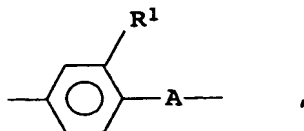
oder



und

E für eine weitere, nicht-chirale Gruppe der Formel

15



20

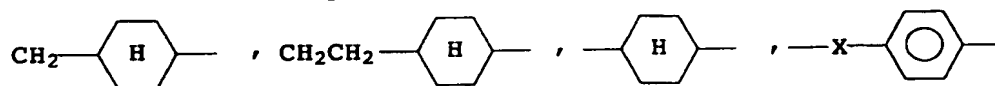
wobei in den obigen Formeln

L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR steht,

X für S, O, N, CH₂ oder eine Einfachbindung steht,

25 R für Alkyl oder Wasserstoff steht,

A eine Einfachbindung, (CH₂)_n, O(CH₂)_n, S(Cu₂)_n, NR(CH₂)_n,

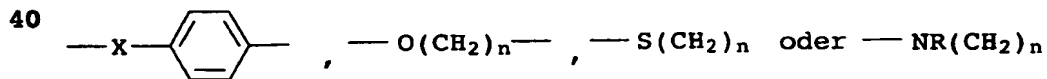


30

oder bedeutet,

35 R¹ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und
n eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

Wenn R¹ für Alkyl, Halogen und A für eine Einfachbindung stehen
oder wenn R¹ für H oder Alkyl und A für



steht, handelt es sich um löslichkeitsverbessernde Gruppen. Bei-
45 spiele hierfür sind

26



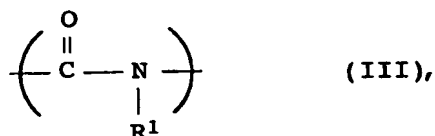
5

Isosorbid, Isomannid und/oder Isoidid ist die bevorzugte chirale Komponente.

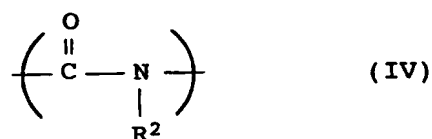
Der Anteil der chiralen Diolstruktureinheiten liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 80 mol-% des Gesamtgehaltes an Diolstruktureinheiten, besonders bevorzugt 2 bis 20 mol-%, je nach gewünschtem Reflexionsverhalten.

Bevorzugte Polymere der Gruppe d) sind beispielsweise vernetzbare, cholesterische Copolyisocyanate, wie sie in der US-A-08 834 745 beschrieben werden, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Solche Copolyisocyanate weisen wiederkehrende Einheiten der Formeln

20



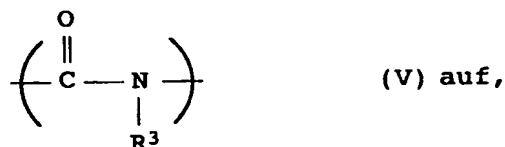
25



30

und gegebenenfalls der Formel

35



worin

40 R^1 für einen chiralen aliphatischen oder aromatischen Rest steht,

R^2 für einen vernetzbaren Rest steht und

45 R^3 für einen achiralen Rest steht.

27

Soweit nicht anders angegeben, ist hier unter "Alkyl" (auch in Bedeutungen wie Alkoxy, Dialkyl, Alkylthio etc.) ein verzweigtes und unverzweigtes C₁-C₁₂-Alkyl, vorzugsweise C₃-C₁₂-, besonders bevorzugt C₄-C₁₀-, insbesondere C₆-C₁₀-Alkyl zu verstehen.

5

Vorzugsweise ist R¹ ausgewählt unter (chiralen) verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkylthioalkyl-, Cycloalkyl-, Alkylphenyl- oder C₃-C₉-Epoxyalkylresten oder Resten von Estern von C₁-C₆-Fettsäuren mit C₁-C₆-Alkanolen oder C₃-C₉-Dialkylketonen.

10 Der Esterrest kann sowohl über den Fettsäureanteil als auch über den Alkanolrest an das N-Atom gebunden sein. Der Rest R¹ kann 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen, die gleich oder verschieden und ausgewählt sind unter Alkoxygruppen, Di-C₁-C₄-alkylaminogruppen, CN, Halogenatomen oder C₁-C₄-Alkylthiogruppen.

15

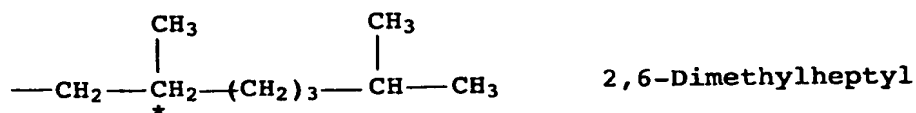
Vorzugsweise ist R¹ ausgewählt unter Alkyl, Alkoxyalkyl, Resten von Estern von C₁-C₆-Fettsäuren mit C₁-C₆-Alkanolen, C₃-C₉-Dialkylketonen und epoxidierten C₃-C₉-Epoxyalkylresten, wobei R¹ durch 1 oder 2 Reste substituiert sein kann, die gleich oder verschieden

20 und ausgewählt sind unter Alkoxy, Halogen, CN oder CF₃. Bevorzugte Substituenten für verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxyreste sind ausgewählt unter Alkoxygruppen, Halogenatomen oder CN; für Ester von C₁-C₆-Fettsäuren mit C₁-C₆-Alkanolen unter Alkoxygruppen, Halogenatomen, CN oder CF₃ und für C₃-C₉-Dialkylketone

25 unter Alkoxygruppen, Halogenatomen oder CN.

Insbesondere weist die Hauptkette des Restes R¹ eine Länge von 3 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern (C-, O- und/oder S-Atome) auf. Besonders bevorzugt sind Reste R¹, die

30 ausgewählt sind unter



35

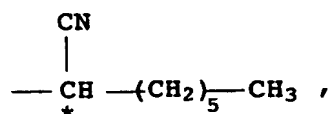
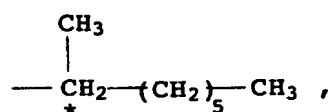


40

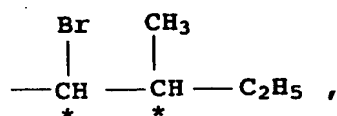
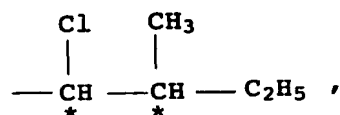


45

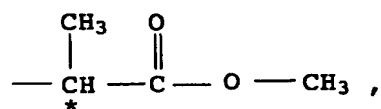
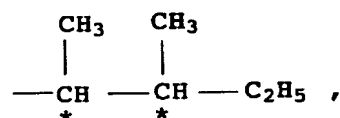
28



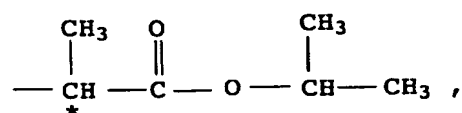
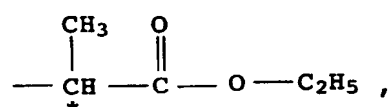
5



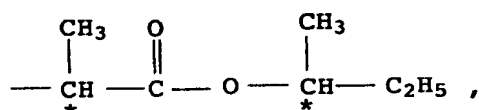
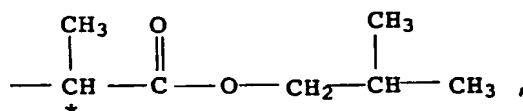
10



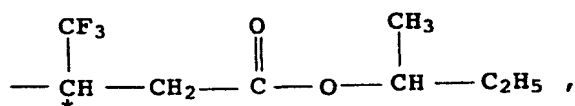
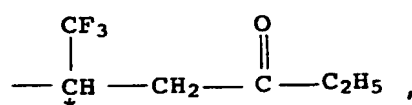
15



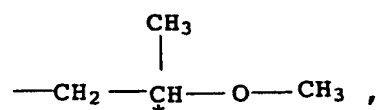
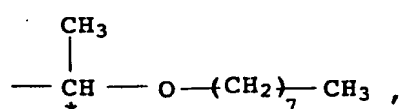
20



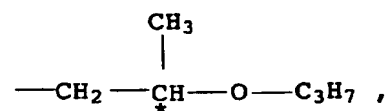
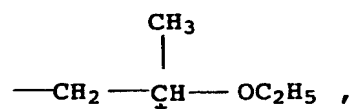
25



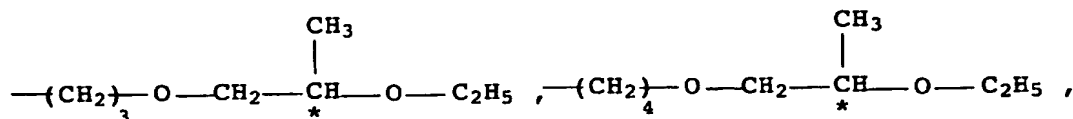
30



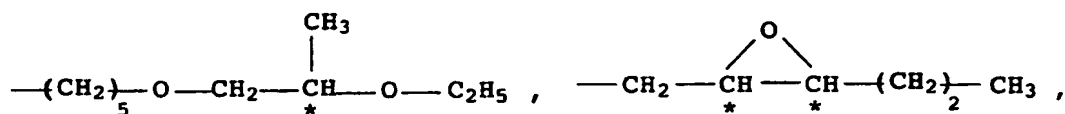
35



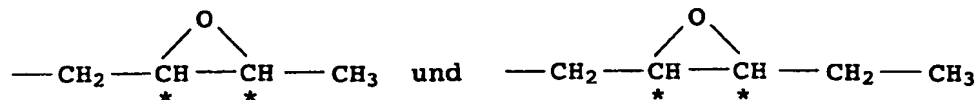
40



45



5



10

Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente III der einsetzbaren Copolyisocyanate von 2,6-Dimethylheptylisocyanat abgeleitet.

Der Rest R^2 der einsetzbaren Copolyisocyanate ist vorzugsweise ausgewählt unter C_3 - C_{11} -Alkenylresten, C_4 - C_{11} -Vinyletherresten (= Vinyl- C_2 - C_9 -Alkylethern), ethylenisch ungesättigten C_3 - C_{11} -Carbonsäureresten und Estern von ethylenisch ungesättigten C_3 - C_6 -Monocarbonsäuren mit C_2 - C_6 -Alkanolen, wobei die Bindung an das N-Atom über den Alkanolrest des Esters erfolgt. Besonders bevorzugt ist der Rest ausgewählt unter Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, insbesondere unter Ethylacrylat oder Ethylmethacrylat.

25

Der Rest R^3 besitzt vorzugsweise die gleichen Bedeutungen wie der Rest R^1 . Er ist aber achiral, d. h. er weist kein Chiralitätszentrum auf oder liegt als racemisches Gemisch vor.

Besonders bevorzugt weist die Hauptkette des Restes R^3 eine Länge von 4 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern (C-, O- und/oder S-Atome) auf. Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente V der erfindungsgemäßen Copolyisocyanate von n-Heptylisocyanat, n-Heptylisocyanat oder n-Octylisocyanat abgeleitet.

35

Die Komponenten III, IV und V sind vorzugsweise im Molmengenverhältnis III:IV:V von etwa 1 bis 20 : 1 bis 20 : 50 bis 98, insbesondere etwa 5 bis 15 : 5 bis 15 : 65 bis 90, besonders bevorzugtermaßen etwa 15:10:75 vorhanden.

40

Die Einheiten III, IV und V können in den einsetzbaren Copolyisocyanaten statistisch verteilt sein.

Geeignete Polymere der Gruppe e) sind chiral nematische Polyester mit flexiblen Ketten, die Isosorbid-, Isomannid- und/oder Isoidideinheiten, vorzugsweise Isosorbideinheiten, umfassen und zur

30

Flexibilisierung der Ketten mindestens eine Einheit enthalten,
die ausgewählt ist unter (und abgeleitet von)

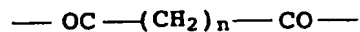
- (a) aliphatischen Dicarbonsäuren,
- 5 (b) aromatischen Dicarbonsäuren mit flexiblem Spacer,
- (c) α,ω -Alkanoiden,
- (d) Diphenolen mit flexiblem Spacer und
- (e) Kondensationsprodukten aus einem Polyalkylenterephthalat oder
- 10 Polyalkylennaphthalat mit einem acylierten Diphenol und einem
- acylierten Isosorbid,

wie sie in der DE-A-197 04 506 beschrieben werden.

Die Polyester sind nicht kristallin und bilden stabile choleste-
15 rische Phasen aus, die sich beim Abkühlen unter die Glasüber-
gangstemperatur einfrieren lassen. Die Glasübergangstemperaturen
der Polyester wiederum liegen trotz der Flexibilisierung oberhalb
von 80 °C, vorzugsweise oberhalb von 90 °C, insbesondere oberhalb
von 100 °C.

20

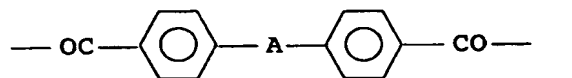
Die einsetzbaren Polyester enthalten als Einheiten (a) vorzugs-
weise solche der Formel



25

wobei n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis
12 steht und besonders bevorzugt Adipinsäure;

30 als Einheiten (b) vorzugsweise solche der Formel



35

wobei

A für $(\text{CH}_2)_n$, $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}$ oder $(\text{CH}_2)_o\text{—O—}(\text{CH}_2)_p$ steht,

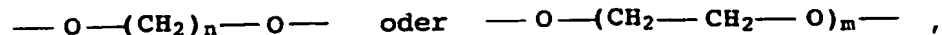
40 n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12,
besonders bevorzugt 4 bis 10 steht und

o und p unabhängig voneinander für eine Zahl im Bereich von 1 bis
7 stehen;

45

als Einheiten (c) vorzugsweise solche der Formel

31

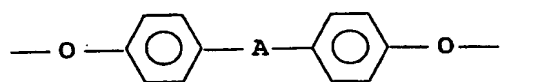


wobei

5

- n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 10 steht und
 m für eine Zahl im Bereich von 1 bis 10 steht; und

10 als Einheiten (d) vorzugsweise solche der Formel



15

wobei

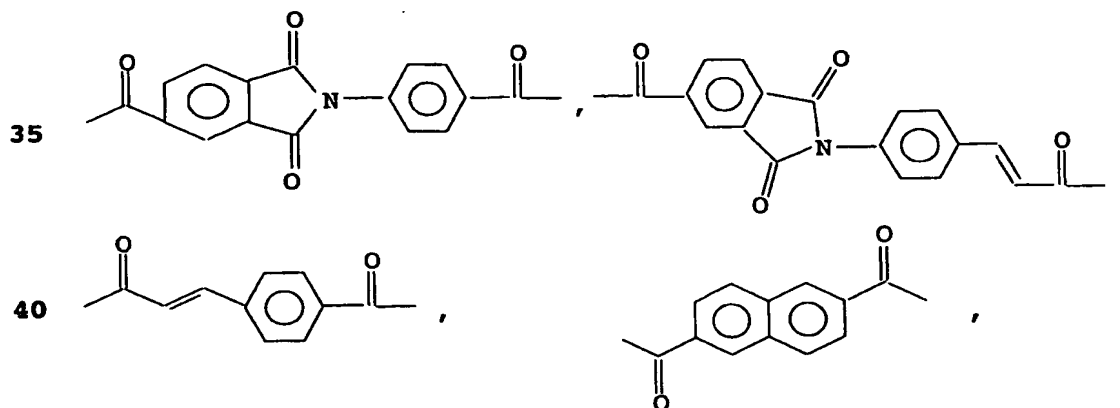
20 A für $(\text{CH}_2)_n$, $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}$ oder $(\text{CH}_2)_o\text{—O—}(\text{CH}_2)_p$ steht,

- n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 10 steht und

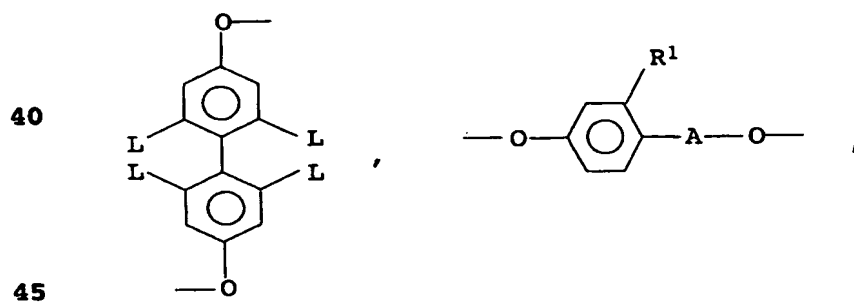
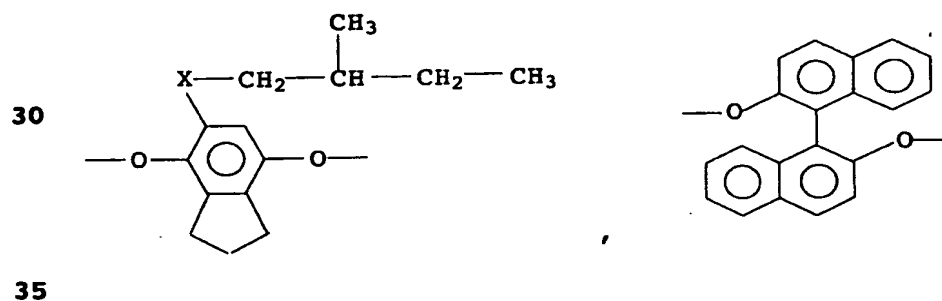
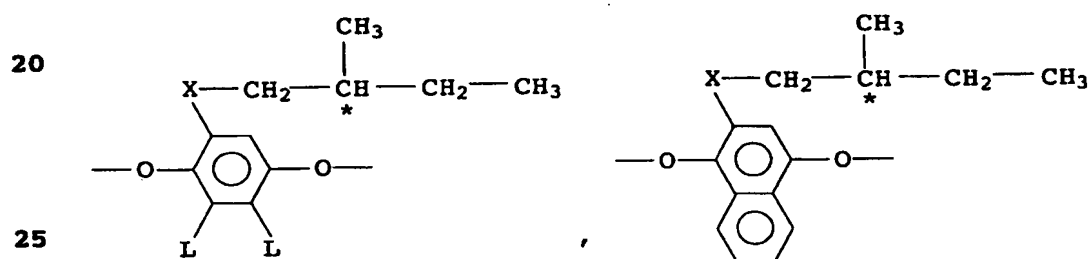
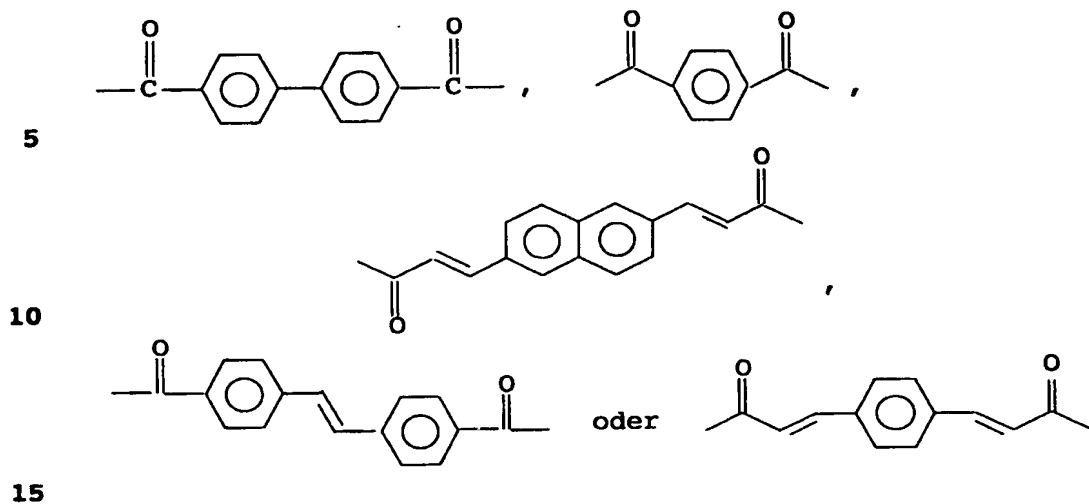
25 o und p unabhängig voneinander für eine Zahl im Bereich von 1 bis 7 stehen.

Die einsetzbaren Polyester enthalten außerdem als nicht flexible Säurekomponente vorzugsweise Dicarbonsäureeinheiten der Formel

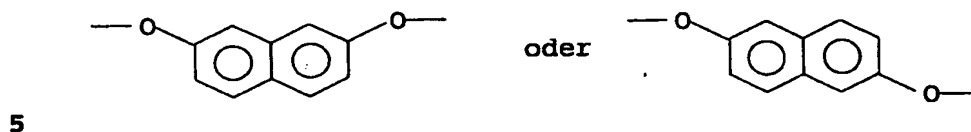
30



32



33

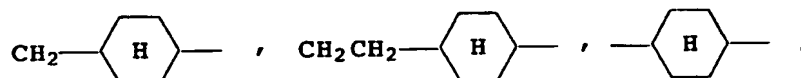


wobei in den obigen Formeln

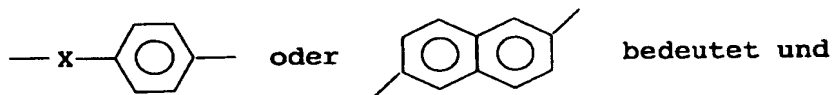
10 L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR steht,

X für S, O, N, CH₂ oder eine Einfachbindung steht,

15 A eine Einfachbindung



20

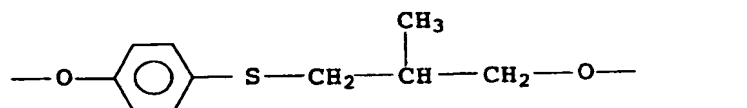
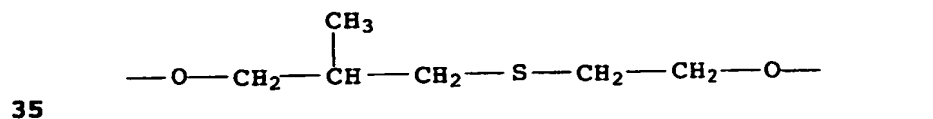


wobei

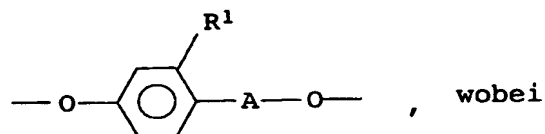
25 R¹ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und

R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet.

Gegebenenfalls enthalten die einsetzbaren Polyester zusätzliche
30 flexible Dioleinheiten der Formel



40



45 R¹ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet,

34

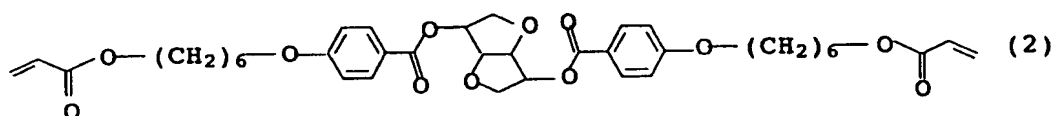
A $(\text{CH}_2)_n$, $\text{O}(\text{CH}_2)_n$, $\text{S}(\text{CH}_2)_n$ oder $\text{NR}(\text{CH}_2)_n$ bedeutet und

n eine Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

5 Bevorzugte Polymere der Gruppe f) sind beispielsweise vernetzbare flüssigkristalline Polyorganosiloxane, wie sie in der EP-A-066 137 und der EP-A-358 208 beschrieben werden. Außerdem enthält das Gemisch der Gruppe f) eine chirale Verbindung. Geeignete chirale Verbindungen sind insbesondere die für die Gemische der Gruppe b) 10 beschriebenen chiralen Dotierstoffe der Formel 1a.

Ganz besonders bevorzugt enthält die erfindungsgemäße Wärmeisolationsbeschichtung chirale Verbindungen und nematische Monomere gemäß Gruppe b), insbesondere chirale Verbindungen der Formel 2:

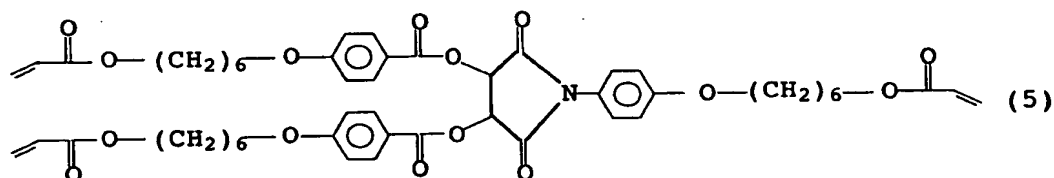
15



20

und/oder der Formel 5:

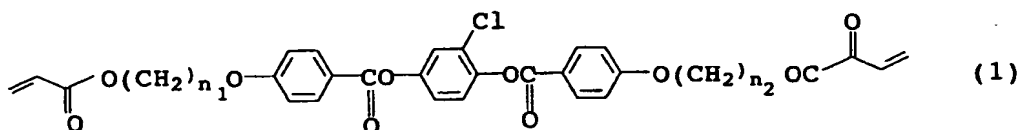
25



30

und nematische Monomere der Formel 1:

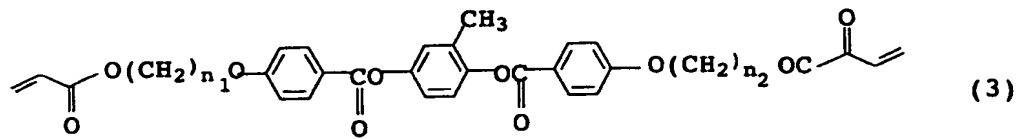
35



40 der Formel 3:

45

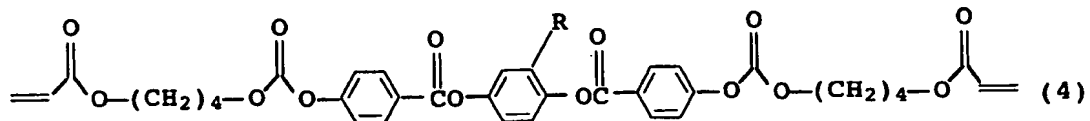
35



5

oder der Formel 4:

10



15

in gehärtetem Zustand, wobei in den Formeln 1 und 3 n_1 und n_2 unabhängig voneinander für 2, 4 oder 6 stehen und die Monomeren der Formel 1 oder 3 vorzugsweise als Gemische von Verbindungen mit $n_1/n_2 = 2/4, 2/6, 4/2, 6/2, 4/4, 4/6, 6/4$ oder $6/6$ eingesetzt werden, und R in Formel 4 für H, Cl oder CH_3 steht.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Wärmeisolationsbeschichtung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man auf ein transparentes Substrat mindestens eine cholesterische IR-reflektierende Schicht aufbringt, diese härtet, gegebenenfalls eine oder mehrere weitere cholesterische IR-reflektierende Schichten sowie gegebenenfalls ein die Drehrichtung des transmittierten circular-polarisierten Lichtes umkehrendes Medium aufbringt, härtet und so die Wärmeisolationsbeschichtung vervollständigt.

Das transparente Substrat, auf das man die IR-reflektierende(n) Schicht(en) aufbringt, kann beispielsweise ein Glasteile, eine Fensterscheibe oder eine zu Isolationszwecken auf eine Fensterscheibe zu klebende Folie sein.

Das Aufbringen der cholesterischen IR-reflektierenden Schicht auf das Substrat kann mittels üblicher Verfahren erfolgen, beispielsweise mittels Verfahren, die ausgewählt sind unter Luft-Rakelbeschichtung, Rakelbeschichtung, Luftmesserbeschichtung, Quetschbeschichtung, Imprägnierbeschichtung, Umkehrwalzenbeschichtung, Transferwalzenbeschichtung, Gravurbeschichtung, "kiss-coating", Gießbeschichtung, Spraybeschichtung, Spinnbeschichtung oder Druckverfahren, wie Hoch-, Tief-, Flexo-, Offset- oder Siebdruck.

36

Die IR-reflektierende(n) Schicht(en) können niedrig- oder hochviskos, vorzugsweise jedoch niedrigviskos auf das Substrat aufgebracht werden. Zu diesem Zweck können die cholesterischen Gemische unverdünnt oder niedrigverdünnt bei erhöhter Temperatur oder
5 hochverdünnt bei niedriger Temperatur auf das Substrat aufgebracht werden.

Die cholesterischen Gemische bzw. die Absorptionsspigment enthaltenden Formulierungen können mit jedem geeigneten Verdünnungsmittel vor dem Aufbringen auf das Substrat verdünnt werden.
10

In dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise einsetzbare Verdünnungsmittel sind für die Verbindungen der Gruppen a) oder b) lineare oder verzweigte Ester, besonders Essigsäureester, cyclische Ether und Ester, Alkohole, Lactone, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol und Cyclohexan, sowie Ketone, Amide, N-Alkylpyrrolidone, besonders N-Methylpyrrolidon, und insbesondere Tetrahydrofuran (THF), Dioxan und Methyl-
15 lethylketon (MEK).

20

Geeignete Verdünnungsmittel für die Polymere der Gruppe c) sind beispielsweise Ether und cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1-Chlornaphthalin, Chlorbenzol oder
25 1,2-Dichlorbenzol. Diese Verdünnungsmittel sind besonders für Polyester und Polycarbonate geeignet. Geeignete Verdünnungsmittel für Cellulosederivate sind beispielsweise Ether, wie Dioxan, oder Ketone, wie Aceton. Werden Copolyisocyanate als Polymere der Gruppe d) eingesetzt, ist es sinnvoll, polymerisierbare Verdünnungsmittel, wie in der US-A-08 834 745 beschrieben, zu verwenden. Solche polymerisierbaren Verdünnungsmittel sind beispielsweise
30

- Ester α,β -ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere C₃-C₆-Mono- oder Dicarbonsäuren, mit C₁-C₁₂-Alkanolen, C₂-C₁₂-Alkandiolen oder deren C₁-C₆-Alkylether und Phenylether, beispielsweise Acrylate und Methacrylate, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat sowie
35 2-Ethoxyethylacrylat oder -methacrylat;

40

- Vinyl-C₁-C₁₂-alkylether, wie Vinylethyl-, Vinylhexyl- oder Vinyl-
nonyloctylether;

- Vinylester von C₁-C₁₂-Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-
45 laurat;

37

- C₃-C₉-Epoxide, wie 1,2-Butylenoxid, Styroloxid;
- N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid;
- 5 - vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol, Chlorstyrol, und
- Verbindungen mit zwei oder mehreren vernetzbaren Gruppen, wie Diester von Diolen (einschließlich Polyethylenglykole) mit
- 10 Acryl- oder Methacrylsäure oder Divinylbenzol.

Beispiele für bevorzugte polymerisierbare Verdünnungsmittel sind 2-Ethoxyethylacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykolmonomethyletheracrylat, Phenoxy-

15 ethylacrylat und Tetraethylenglykoldimethacrylat. Ein besonders bevorzugtes polymerisierbares Verdünnungsmittel ist Styrol.

Auch die Gemische der Gruppen a), b) oder c) können in kleinen

20 Mengen polymerisierbare Verdünnungsmittel enthalten. Bevorzugte, a), b) oder c) zusetzbare, polymerisierbare Lösungsmittel sind Acrylate, insbesondere höherfunktionelle Acrylate wie Bis-, Tris- oder Tetraacrylate, besonders bevorzugt hochsiedende Oligoacrylate. Die bevorzugte Zusatzmenge liegt bei etwa 5 Gew.-%, bezogen

25 auf das Gesamtgewicht des Gemischs.

Das cholesterische Gemisch kann für die photochemische Polymerisation handelsübliche Photoinitiatoren enthalten. Für eine Härtung durch Elektronenstrahlen sind solche nicht notwendig. Geei-

30 gnete Photoinitiatoren sind beispielsweise Isobutyl-benzoinether, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-furan-1-on, Mischungen von Benzophenon und 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, per-

35 fluorierte Diphenyltitanocene, 2-Methyl-1-(4-[methylthio]phenyl)-2-(4-morpholinyl)-1-propanon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-2-hydroxy-2-propylketon, 2,2-Diethoxyacetophenon, 4-Benzoyl-4'-methyldiphenyl-sulfid, Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat, Mischungen von 2-Isopropylthio-

40 xanthon und 4-Isopropyl-thioxanthon, 2-(Dimethylamino)ethylbenzoat, d,l-Campherchinon, Ethyl-d,l-campherchinon, Mischungen von Benzophenon und 4-Methylbenzophenon, Benzophenon, 4,4'-Bisdimethylamin-benzophenon, (η^5 -Cyclopentadienyl) (η^6 -isopropylphenyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat, Triphenylsulfonium-hexa-

45 fluorophosphat oder Mischungen von Triphenylsulfoniumsalzen, sowie Butandioldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Hexandioldia-

crylat, 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexylacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat.

Die cholesterischen Gemische können zur Einstellung der Viskosität und des Verlaufverhaltens mit zusätzlichen Komponenten vermischt werden.

Einsetzbar sind beispielsweise polymere Bindemittel und/oder monomere Verbindungen, die durch Polymerisation in ein polymeres Bindemittel überführt werden können. Als solche Mittel eignen sich z. B. in organischen Lösungsmitteln lösliche Polyester, Celluloseester, Polyurethane, Silikone, polyether- oder polyestermodifizierte Silikone. Besonders bevorzugt werden Celluloseester wie Celluloseacetobutyrat eingesetzt.

15

Auch die Zugabe geringer Mengen geeigneter Verlaufsmittel kann vorteilhaft sein. Einsetzbar sind etwa 0,005 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Cholester. Geeignete Verlaufsmittel sind beispielsweise Glykole, Siliconöle und insbesondere Acrylatpolymere, wie die unter der Bezeichnung Byk 361 bzw. Byk 358 der Firma Byk-Chemie erhältlichen Acrylatcopolymere und die unter der Bezeichnung Tego flow ZFS 460 der Fa. Tego erhältlichen modifizierten silikonfreien Acrylatpolymere.

25

Gegebenenfalls enthält das cholesterische Gemisch auch Stabilisatoren gegen UV- und Wettereinflüsse. Hierfür eignen sich zum Beispiel Derivate des 2,4-Dihydroxybenzophenons, Derivate des 2-Cyan-3,3-diphenylacrylates, Derivate des 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenons, Derivate des Orthohydroxyphenylbenztriazols, Silylsäureester, Orthohydroxyphenyl-S-triazine oder sterisch gehinderte Amine. Diese Stoffe können allein oder vorzugsweise in Form von Gemischen eingesetzt werden.

Die Härtung der aufgetragenen IR-reflektierende(n) Schicht(en) kann thermisch, photochemisch oder durch Elektronenstrahl erfolgen.

Selbstverständlich muss die Härtung in der cholesterischen Phase und unter Erhalt der cholesterischen Phase erfolgen.

Werden mehrere Schichten aufgebracht, können diese jeweils einzeln aufgetragen, gegebenenfalls getrocknet und gehärtet werden. Es ist jedoch ebenso möglich, mehrere oder auch alle aufzubringende Schichten in einem Auftragungsvorgang nass-in-nass auf den zu beschichtenden Gegenstand aufzubringen, gegebenenfalls gemeinsam zu trocknen und danach gemeinsam zu härten. Voraussetzung für

das gleichzeitige Auftragen der cholesterischen Schichten ist jedoch, dass es nicht zu einer Interdiffusion zwischen verschiedenen Schichten mit unterschiedlichem Reflexionsverhalten kommt.

- 5 Für das gleichzeitige Auftragen der cholesterischen Schichten sind Gießverfahren besonders geeignet, insbesondere Messer, bzw. Rakelgießverfahren, Extrusions- bzw. Abstreifgießverfahren sowie das Kaskadengießverfahren. Die genannten Gießverfahren sind beispielsweise in der DE-A-19 504 930, der EP-A-431 630, der DE-A-3
10 733 031 sowie der EP-A-452 959 beschrieben, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mehrkomponenten-Beschichtungssystem, umfassend Komponenten, die zur
15 Ausbildung cholesterischer Schichten mit voneinander verschiedenen Reflexionsmaxima im Wellenlängenbereich > 750 nm befähigt sind. Mit Hilfe eines solchen erfindungsgemäßen Beschichtungssystems, dessen Komponenten beispielsweise als Lackformulierungen eingesetzt werden können, lassen sich beliebige Substrate mit ei-
20 ner erfindungsgemäßen Wärmeisolationsbeschichtung versehen.

- Die erfindungsgemäße Wärmeisolationsbeschichtung ist insbesondere zur Herstellung von Isolierfenstern oder wärmeisolierenden transparenten Baustoffen oder zur Isolierung von Wohn-, Büro- oder In-
25 dustriebauten gegen Wärmestrahlung geeignet. Außerdem ist die erfindungsgemäße Wärmeisolationsbeschichtung auch zur Verwendung im Automobilsektor, insbesondere zur Herstellung von wärmeisolierenden Verbundglasscheiben, besonders geeignet. Ihre Verwendung zu diesen Zwecken ist daher ein weiterer Gegenstand der vorliegenden
30 Erfindung.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch darauf einzuschränken.

- 35 Für die Beispiele 1 bis 3 wurde eine nematische flüssigkristalline Mischung der Formel 1 verwendet, die bis 5°C in der smektischen, bis 68°C in der nematischen und oberhalb 68°C in der isotropen Phase vorliegt (S 5 N 68 I).
- 40 Als chiraler Dotierstoff wurde in den Beispielen 1 und 2 die Verbindung der Formel 2 und in Beispiel 3 die Verbindung der Formel 5 eingesetzt.

- Den in den Beispielen 1 bis 3 eingesetzten Mischungen wurde zur
45 Verbesserung der Schichtbildung Celluloseacetobutyrat in einer Konzentration von 0,8 Gew.-%, bezogen auf die cholesterische Mischung, zugegeben und die gesamte Mischung in Butylacetat gelöst.

40

Als Photoinitiator wurde 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphin-oxid in einer Konzentration von 1,5 Gew.-%, bezogen auf die cholesterische Mischung, zugegeben. Diese Mischung wurde mit einem Rakel in einer Nassschichtdicke von 30 μm auf eine Glasplatte 5 aufgetragen. In allen drei Beispielen bildete sich jeweils nach Abdampfen des Lösungsmittels eine homogene transparente Schicht. Diese wurde mit einer UV-Lichtquelle photochemisch vernetzt.

10 Beispiel 1:

Es wurden fünf cholesterische Schichten jeweils einzeln aufgetragen und wie oben beschrieben gehärtet. Die Zusammensetzungen der cholesterischen Schichten unterschieden sich in der Konzentration 15 der Inhaltsstoffe, die der folgenden Tabelle 1 zu entnehmen ist:

| Schicht | x_{ch} | x_{n} | λ_{R} |
|---------|-----------------|----------------|----------------------|
| 1 | 0,032 | 0,968 | 220 |
| 2 | 0,027 | 0,973 | 943 |
| 20 3 | 0,024 | 0,976 | 1085 |
| 4 | 0,021 | 0,979 | 1250 |
| 5 | 0,018 | 0,982 | 1440 |

Alle Schichten enthielten zudem Celluloseacetobutyrat und 25 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid in den oben angegebenen Mengen.

Die Konzentration der chiralen Komponente wird mit x_{ch} abgekürzt und als Molenbruch angegeben. Die Konzentration der nematischen 30 Komponente wird mit x_{n} abgekürzt und gleichfalls als Molenbruch angegeben. λ_{R} gibt die Wellenlänge des Reflexionsmaximums in nm an.

Die übereinander aufgetragenen Schichten wiesen eine Reflexion 35 von 47 % der eingestrahlten Lichtmenge im Wellenlängenbereich zwischen 752 und 1500 nm auf. Die Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich (zwischen 400 und 700 nm) lag über 95 %.

Beispiel 2:

40

Für Beispiel 2 wurde die in Schicht 1 aus Beispiel 1 enthaltene Mischung verwendet. Diese Mischung wurde wie oben angegeben mit einem Rakel, der eine Feuchtfilmdicke von 30 μm aufträgt auf zwei Glasplatten aufgetragen, das Lösungsmittel abgezogen und der re- 45 sultierende transparente Film mittels einer UV-Lichtquelle (Nitraphotlampe, Fa. OSRAM) photochemisch gehärtet. Danach wurde eine $\lambda/2$ -Folie (Fa. Nitto) so zwischen die beschichteten Glasplat-

41

ten plaziert, dass die flüssigkristallinen Schichten in Kontakt mit der $\lambda/2$ -Folie standen. Das optische Verhalten dieser Anordnung wurde spektroskopisch untersucht. Es stellte sich heraus, dass die die $\lambda/2$ -Folie enthaltende Beschichtung im Wellenlängenbereich von 752 bis 880 nm ein Reflexionsgrad von 89 % und eine Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich von mehr als 93 % aufwies.

Beispiel 3:

- 10 Mittels eines Rakels wurden zwei Schichten übereinander mit einer Feuchtfilmdicke von jeweils 30 μm einzeln nacheinander aufgetragen, das Lösungsmittel abgezogen und der resultierende ca. 16 μm dicke im Sichtbaren transparente Film photochemisch mit der oben angegebenen Lichtquelle gehärtet. Die beiden übereinander liegenden Schichten waren im Hinblick auf ihre stoffliche Zusammensetzung identisch; sie enthielten beide 13 molare Anteile Cholester auf 87 molare Anteile der nematischen Verbindung sowie Celluloseacetobutyrat und 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid in den oben angegebenen Mengen. Die Wellenlänge des Reflexionsmaximums lag für beide Schichten bei 820 nm. Die Schichten unterschieden sich jedoch in ihrer Händigkeit; die helikale Überstruktur der einen Schicht war rechtsgängig, die der anderen Schicht linksgängig. Spektroskopische Untersuchungen zeigten bei einer Wellenlänge von 820 nm eine 94%-ige selektive Reflexion. Die Halbwertsbreite der Reflexion betrug 121 nm. Die Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich betrug mehr als 93 %.

30

411/cb

35

40

45

Patentansprüche

1. Wärmeisoliationsbeschichtung, umfassend eine oder mehrere cholesterische Schichten, die im infraroten Wellenlängenbereich, vorzugsweise oberhalb 750 nm, insbesondere im Wellenlängenbereich von 751 nm bis etwa 2000 nm mindestens 40%, insbesondere mindestens 45% der auftreffenden Strahlung reflektiert.
5
2. Wärmeisoliationsbeschichtung nach Anspruch 1, die im Wellenlängenbereich von etwa 390 nm bis 750 nm eine Transmission von mindestens 80%, insbesondere mindestens 90% der auftreffenden Strahlung aufweist.
10
3. Wärmeisoliationsbeschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die mehrere, vorzugsweise etwa 2 bis 20, insbesondere etwa 2 bis 10 cholesterische IR-reflektierende Schichten umfasst.
15
4. Wärmeisoliationsbeschichtung nach Anspruch 3, deren cholesterische Schichten voneinander verschiedene Reflexionsmaxima im Wellenlängenbereich > 750 nm aufweisen.
20
5. Wärmeisoliationsbeschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die mehrere cholesterische Schichten, vorzugsweise eine durch 2 teilbare Anzahl cholesterischer Schichten umfasst, wobei die Ganghöhe der helicalen Überstrukturen von jeweils 2 Schichten gleich, ihre Händigkeit jedoch unterschiedlich ist.
25
6. Wärmeisoliationsbeschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die zwischen Schichten mit helicaler Überstruktur gleicher Ganghöhe und gleicher Händigkeit ein Medium aufweist, das die Drehrichtung des transmittierten circular-polarisierten Lichtes umkehrt, insbesondere eine sogenannte $\lambda/2$ -Folie oder -Platte.
30
35
7. Wärmeisoliationsbeschichtung nach Anspruch 6, die im Wellenlängenbereich oberhalb 750 nm, insbesondere im Wellenlängenbereich von 751 nm bis etwa 2000 nm mindestens 75%, insbesondere mindestens 85% der auftreffenden Strahlung reflektiert.
40
8. Wärmeisoliationsbeschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, die cholesterische Verbindungen oder Gemische von Verbindungen, die ausgewählt sind unter
45

43

- 5 a) mindestens einem cholesterischen polymerisierbaren Monomer;
- b) mindestens einem achiralen, nematischen, polymerisierbaren Monomer und einer chiralen Verbindung;
- 10 c) mindestens einem cholesterischen vernetzbaren Polymer;
- d) mindestens einem cholesterischen Polymer in einem polymerisierbaren Verdünnungsmittel oder einem Gemisch polymerisierbarer Verdünnungsmittel;
- 15 e) mindestens einem cholesterischen Polymer, dessen cholesterische Phase durch schnelles Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur eingefroren werden kann; oder
- f) mindestens einem achiralen, flüssigkristallinen vernetzbaren Polymer und einer chiralen Verbindung;
- 20 in gehärtetem Zustand enthält.
9. Verfahren zur Herstellung einer Wärmeisolationsbeschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man auf ein transparentes Substrat mindestens eine
- 25 cholesterische IR-reflektierende Schicht aufbringt, diese härtet, gegebenenfalls eine oder mehrere weitere cholesterische IR-reflektierende Schichten sowie gegebenenfalls ein die Drehrichtung des transmittierten circular-polarisierten Lichtes umkehrendes Medium aufbringt, härtet und so die Wärmeisolationsbeschichtung vervollständigt.
- 30
10. Mehrkomponenten-Beschichtungssystem, umfassend Komponenten, die zur Ausbildung cholesterischer Schichten gemäß der Definition in einem der Ansprüche 4 bis 8 befähigt sind.
- 35
11. Verwendung einer Wärmeisolationsbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Isolierfenstern oder wärmeisolierenden transparenten Baustoffen oder zur Isolation von Wohn-, Büro- oder Industriebauten.
- 40
12. Verwendung einer Wärmeisolationsbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 im Automobilsektor, insbesondere zur Herstellung von wärmeisolierenden Verbundglasscheiben.
- 45 13. Folie, insbesondere Klebefolie, umfassend eine Wärmeisolationsbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/06527

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C03C17/32 G02B5/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C03C G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X | WO 89 02093 A (MOLECULAR CONTROL CORP) 9 March 1989 see page 3, line 30 - page 5, line 16 see page 12, line 22 - line 30 see page 16, line 1 - line 4 --- | 1-5,8-13 |
| X | DATABASE WPI Section Ch, Week 9247 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 92-384555 XP002091912 & JP 04 281403 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 7 October 1992 see abstract --- -/-- | 1-5,8-13 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 February 1999

Date of mailing of the international search report

12/02/1999

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bomme1, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/06527

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| P, X | WO 98 14528 A (SCHUHMACHER PETER ;SIEMENSMEYER KARL (DE); BASF AG (DE); BROECHER) 9 April 1998 see page 7, line 25 - line 28; claims --- | 1,2,8-13 |
| P, X | EP 0 860 717 A (SHARP KK) 26 August 1998 see abstract; claims --- | 1-13 |
| E | EP 0 875 525 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND) 4 November 1998 see column 7, line 37 - line 44; claims --- | 1,2,8-13 |
| A | EP 0 348 141 A (KAISER AEROSPACE & ELECTRONICS) 27 December 1989 see claims & US 5 016 985 A cited in the application --- | 1-13 |
| A | DAVIS G M: "LIQUID CRYSTAL POLYMER THIN FILM ANISOTROPIC OPTICAL COMPONENTS" SHAPU GIHO / SHARP TECHNICAL JOURNAL, vol. 63, no. 12, December 1995, pages 22-25, XP000610950 see page 25, left-hand column, paragraph 2 ----- | 1-13 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06527

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|--|--|
| WO 8902093 | A | 09-03-1989 | NONE | |
| WO 9814528 | A | 09-04-1998 | DE 19640619 A AU 4458597 A | 02-04-1998 24-04-1998 |
| EP 0860717 | A | 26-08-1998 | GB 2321529 A EP 0860716 A GB 2321530 A JP 10213709 A JP 10206638 A | 29-07-1998 26-08-1998 29-07-1998 11-08-1998 07-08-1998 |
| EP 0875525 | A | 04-11-1998 | CA 2236245 A JP 10316755 A | 30-10-1998 02-12-1998 |
| EP 0348141 | A | 27-12-1989 | US 5016985 A CA 1325741 A JP 2186301 A | 21-05-1991 04-01-1994 20-07-1990 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte **lonales Aktenzeichen**

PCT/EP 98/06527

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C03C17/32 G02B5/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Bezeichneter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C03C G02B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | <p>WO 89 02093 A (MOLECULAR CONTROL CORP) 9. März 1989 siehe Seite 3, Zeile 30 - Seite 5, Zeile 16 siehe Seite 12, Zeile 22 - Zeile 30 siehe Seite 16, Zeile 1 - Zeile 4</p> <p style="text-align: center;">---</p> | 1-5,8-13 |
| X | <p>DATABASE WPI Section Ch, Week 9247 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A89, AN 92-384555 XP002091912 & JP 04 281403 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD), 7. Oktober 1992 siehe Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p> | 1-5,8-13 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

X Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

7. Veröffentlicung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlicung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie auszuführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

*) Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Februar 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/02/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bommel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06527

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| P,X | WO 98 14528 A (SCHUHMACHER PETER ;SIEMENSMEYER KARL (DE); BASF AG (DE); BROECHER) 9. April 1998 siehe Seite 7, Zeile 25 - Zeile 28; Ansprüche --- | 1,2,8-13 |
| P,X | EP 0 860 717 A (SHARP KK) 26. August 1998 siehe Zusammenfassung; Ansprüche --- | 1-13 |
| E | EP 0 875 525 A (CONSORTIUM ELEKTROCHEM IND) 4. November 1998 siehe Spalte 7, Zeile 37 - Zeile 44; Ansprüche --- | 1,2,8-13 |
| A | EP 0 348 141 A (KAISER AEROSPACE & ELECTRONICS) 27. Dezember 1989 siehe Ansprüche & US 5 016 985 A in der Anmeldung erwähnt --- | 1-13 |
| A | DAVIS G M: "LIQUID CRYSTAL POLYMER THIN FILM ANISOTROPIC OPTICAL COMPONENTS" SHAPU GIHO / SHARP TECHNICAL JOURNAL, Bd. 63, Nr. 12, Dezember 1995, Seiten 22-25, XP000610950 siehe Seite 25, linke Spalte, Absatz 2 ----- | 1-13 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06527

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------------------------|
| WO 8902093 | A | 09-03-1989 | KEINE | | |
| WO 9814528 | A | 09-04-1998 | DE | 19640619 A | 02-04-1998 |
| | | | AU | 4458597 A | 24-04-1998 |
| EP 0860717 | A | 26-08-1998 | GB | 2321529 A | 29-07-1998 |
| | | | EP | 0860716 A | 26-08-1998 |
| | | | GB | 2321530 A | 29-07-1998 |
| | | | JP | 10213709 A | 11-08-1998 |
| | | | JP | 10206638 A | 07-08-1998 |
| EP 0875525 | A | 04-11-1998 | CA | 2236245 A | 30-10-1998 |
| | | | JP | 10316755 A | 02-12-1998 |
| EP 0348141 | A | 27-12-1989 | US | 5016985 A | 21-05-1991 |
| | | | CA | 1325741 A | 04-01-1994 |
| | | | JP | 2186301 A | 20-07-1990 |